

## MIKROGELE IN VERNETZBAREN, ORGANISCHEN MEDIEN

### BESCHREIBUNG

5 Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die mindestens ein spezifisches organisches, vernetzbares Medium und mindestens ein nicht durch energiereiche Strahlen vernetztes Mikrogel aufweist, Verfahren zu ihrer Herstellung, Verwendungen der Zusammensetzungen, daraus hergestellte Mikrogel-enthaltende Polymere und daraus hergestellte Formkörper oder  
10 Beschichtungen.

Es ist bekannt, Kautschukgele, auch modifizierte Kautschukgele, in Abmischungen mit verschiedensten Kautschuken einzusetzen, um beispielsweise den Rollwiderstand bei der Herstellung von KFZ-Reifen zu verbessern (siehe z.B. DE 42 20 563, GB-PS 10 78 400 EP 405 216 und EP 854 171). Hierbei werden  
15 die Kautschukgele immer in feste Matrices eingearbeitet.

Bekannt ist auch Druckfarbenpigmente in dafür geeigneten flüssigen Medien fein verteilt einzuarbeiten, um letztendlich Druckfarben herzustellen (siehe z. B. EP 0 953 615 A2, EP 0 953 615 A3). Hierbei werden Teilchengrößen von bis zu 100 nm erreicht.

20 Für die Dispergierung können verschiedene Dispergierapparate wie Perlühle, Dreiwalze oder Homogenisator verwendet werden. Die Verwendung von Homogenisatoren sowie deren Funktionsweise ist beschrieben im Marketing Bulletin der Fa. APV Homogeniser Group – „High-pressure homogenisers processes, product and applications“ von William D. Pandolfe und Peder  
25 Baekgaard, hauptsächlich für die Homogenisierung von Emulsionen.

Nicht beschrieben in den genannten Dokumenten wird der Einsatz von Kautschukgelen als Feststoffkomponente in Mischungen mit vernetzbaren organischen Medien bestimmter Viskosität mit dem Ziel, feinstverteilte Kautschukgeldispersionen mit Teilchendurchmessern deutlich unter einem µm  
30 herzustellen sowie deren Homogenisierung mittels eines Homogenisators.

In Chinese Journal of Polymer Science, Band 20, Nr. 2, (2002), 93 – 98, werden durch energiereiche Strahlung vollständig vernetzte Mikrogele und ihre Verwendung zur Erhöhung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen beschrieben. Bei

der Herstellung spezieller Epoxyharzzusammensetzungen tritt intermediär eine Mischung aus einem strahlenvernetzten carboxylendgestoppten Nitril-Butadien-Mikrogel und dem Diglycidylether von Bisphenol A auf. Weitere flüssige Mikrogel-enthaltende Zusammensetzungen werden nicht beschrieben.

5 Ähnlich offenbart die US 20030088036 A1 verstärkte wärmehärtende Harzzusammensetzungen, bei deren Herstellung ebenfalls strahlenvernetzte Mikrogelpartikel mit wärmehärtenden Prepolymeren vermischt werden (s. a. EP 1262510 A1).

In diesen Druckschriften wird als bevorzugte Strahlungsquelle zur 10 Herstellung der Mikrogelpartikel eine radioaktive Cobaltquelle erwähnt.

Durch den Einsatz der Strahlenvernetzung werden sehr homogen vernetzte Mikrogel-Partikel erhalten. Nachteilig ist an dieser Art der Vernetzung jedoch insbesondere, dass eine Übertragung dieses Verfahrens aus dem Labormaßstab in eine großtechnische Anlage sowohl unter ökonomischen Gesichtspunkten als 15 auch unter Arbeitssicherheitsaspekten nicht realistisch ist. Nicht durch energiereiche Strahlung vernetzte Mikrogele werden in den genannten Druckschriften nicht verwendet. Weiterhin ist bei der Verwendung vollständig strahlenvernetzter Mikrogele die Moduländerung von der Matrixphase zur dispergierten Phase unmittelbar. Hierdurch kann es bei schlagartiger 20 Beanspruchung zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase kommen, wodurch die mechanischen Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrisskorrosion etc. beeinträchtigt werden.

Hinweise auf die Verwendung nicht durch energiereiche Strahlung vernetzter Mikrogele finden sich in den genannten Druckschriften nicht.

25 Aus den DE 2910153 und DE 2910168 sind Dispersionen von Kautschukteilchen mit Monomeren bekannt. Diese werden durch Versetzen eines wässrigen Kautschuk-Latex mit den Monomeren unter Zusatz eines Dispergators hergestellt. Zwar erwähnen diese Schriften auch die Möglichkeit, dass aus dem Latex resultierende Wasser zu entfernen. Wasserfreie Dispersionen werden 30 jedoch nicht beschrieben. Dispersionen, die wasserfrei sind, können nach diesem Verfahren praktisch nicht erhalten werden (s. a. die Würdigung in der DE-A-3742180, Seite 2, Zeile 10, des selben Anmelders). Dies ist jedoch bei zahlreichen Anwendungen nachteilig. Weiterhin enthalten die in den genannten Patenten beschriebenen Dispersionen zwingend Dispergatoren bzw. Emulgatoren um eine

homogene Verteilung der wässrigen und der organischen Phasen zu erzielen. Die Anwesenheit solcher Emulgatoren bzw. Dispergatoren ist jedoch in vielen Anwendungen sehr störend. Außerdem sind die dort beschriebenen Kautschuk-Partikel relativ grobteilig.

5 Die Erfinder der vorliegenden Erfindung fanden nun, dass es möglich ist, nicht durch energiereiche Strahlung vernetzte Mikrogele in vernetzbaren, organischen Medien bestimmter Viskosität beispielsweise mit einem Homogenisator fein zu verteilen. Die Zerteilung der Mikrogele in dem vernetzbaren, organischen Medium bis in den Primärpartikelbereich ist

10 beispielsweise eine Voraussetzung, um die Nanoeigenschaften der Mikrogele in jedweden Verwendungen, beispielsweise bei der Einarbeitung in Kunststoffen, insbesondere reproduzierbar nutzbar zu machen. Durch die feine Dispergierung gelingt eine reproduzierbare Einstellung kritischer anwendungstechnischer Eigenschaften. Die erfindungsgemäßen, die speziellen Mikrogele und vernetzbare,

15 organische Medien, enthaltenden Zusammensetzungen können eine Vielzahl neuer Anwendungen von Mikrogelen erschließen, die mit den Mikrogelen selbst bislang nicht zugänglich waren.

20 So eröffnen die mikrogelhaltigen Flüssigkeiten neue Applikationsmöglichkeiten wie z. B. Gießen, Spritzen, Beschichten, die den flüssigen Zustand als Voraussetzung haben.

Durch Polymerisation der erfindungsgemäßen, vernetzbare organische Medien und Mikrogel, enthaltenden Zusammensetzungen können aufgrund der erzielbaren feinen Verteilungen beispielsweise Kunststoffe mit völlig neuen Eigenschaften erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Mikrogel-enthaltenden

25 Zusammensetzungen können auf einer Vielzahl von Gebieten Anwendung finden, wie z.B. in elastomeren PU-Systemen (Kaltgießsysteme und Heißgießsysteme).

In den erfindungsgemäßen Mikrogel-enthaltenden Zusammensetzungen bilden an sich unverträgliche Materialien überraschend eine homogene Verteilung, die auch bei längerer Lagerung (6 Monate) stabil bleibt.

30 P. Pötschke et al., Kautschuk Gummi Kunststoffe, 50 (11) (1997) 787 zeigen, dass bei unverträglichen Materialien wie z.B. p-Phenyldiamin-Derivat als dispergierte Phase und TPU als umgebender Phase keine Domänen kleiner als 1,5 µm realisiert werden können. Es ist überraschend, dass mit den Mikrogelen

der vorliegenden Erfindung derartig kleine dispergierte Phasen erreicht werden, die die Größe der Primärpartikel (< 100 nm) besitzen.

Es wurden weiterhin Mikrogel-haltige Zusammensetzungen vernetzbarer Medien gefunden, für die unterschiedlichstes rheologisches Verhalten festgestellt

- 5 wurde. In geeigneten Mikrogel-haltigen Zusammensetzungen wurde überraschenderweise eine sehr starke Strukturviskosität oder Thixotropie gefunden. Dies kann genutzt werden, um neben anderen Eigenschaften, das Fließverhalten von beliebigen flüssigen, vernetzbaren Zusammensetzungen durch Mikrogele gezielt zu steuern. Dies kann beispielsweise vorteilhaft ausgenutzt
- 10 werden bei Füllstoff-haltigen Zusammensetzungen, die zum Sedimentieren neigen. Weiterhin wurde überraschenderweise in aus den erfindungsgemäßen Mikrogel-haltigen Zusammensetzungen hergestellten Kunststoffen eine verbesserte Weiterreißfestigkeit und eine erhöhte Verstärkung, ausgedrückt als das Verhältnis der Spannungswerte bei 300% und 100% Dehnung, festgestellt.
- 15 Weiterhin kann durch die Wahl der Mikrogel-Glastemperatur die Härte der resultierenden Polymerzusammensetzungen eingestellt werden.

Die vorliegende Erfindung stellt somit eine Zusammensetzung bereit, enthaltend mindestens ein vernetzbares, organisches Medium (A), welches bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 30000 mPas

- 20 aufweist, und mindestens ein Mikrogel (B), das nicht durch energiereiche Strahlen vernetzt ist.

Bevorzugt ist die Viskosität des vernetzbaren, organischen Mediums (A) bei einer Temperatur von 120°C weniger als 10000 mPas.

- 25 Bevorzugter ist die Viskosität des vernetzbaren, organischen Mediums (A) bei einer Temperatur von 120°C weniger als 1000 mPas.

Noch bevorzugter ist die Viskosität des vernetzbaren, organischen Mediums (A) weniger als 750 mPas bei einer Temperatur von 120°C, noch bevorzugter weniger als 500 mPas bei einer Temperatur von 120°C.

- 30 Die Viskosität des vernetzbaren, organischen Mediums (A) wird bei einer Drehzahl von 5 s<sup>-1</sup> mit einem Kegel-Platte-Meßsystem nach DIN 53018 bei 120°C bestimmt.

Mikrogele (B)

Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete Mikrogel (B) ist ein nicht durch energiereiche Strahlung vernetztes Mikrogel. Energiereiche Strahlung meint hier zweckmäßig elektromagnetische Strahlung einer

5 Wellenlänge von weniger als 0,1 µm.

Die Verwendung von durch energiereiche Strahlung vollständig homogen vernetzten Mikrogelen ist nachteilig, weil sie im großtechnischen Maßstab praktisch nicht durchführbar ist und Probleme der Arbeitssicherheit aufwirft. Weiterhin kommt es in Zusammensetzungen, die unter Verwendung von durch 10 energiereiche Strahlung vollständig homogen vernetzter Mikrogelen hergestellt wurden, bei schlagartiger Beanspruchung zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase, wodurch die mechanischen Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrissskorrosion etc. beeinträchtigt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die

15 Primärpartikel des Mikrogels (B) eine annähernd kugelförmige Geometrie auf. Als Primärpartikel werden nach DIN 53206:1992-08 die durch geeignete physikalische Verfahren (Elektronenmikroskop), als Individuen erkennbare, in der kohärenten Phase dispergierten Mikrogelteilchen bezeichnet (Vgl. z.B. Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998). Eine „annähernd kugelförmige“ 20 Geometrie bedeutet, dass die dispergierten Primärpartikel der Mikrogele bei der Ansicht der Zusammensetzung, beispielsweise mit einem Elektronenmikroskop, erkennbar im wesentlichen eine kreisförmige Fläche abbilden. Da die Mikrogele bei der Vernetzung des vernetzbaren organischen Mediums (A) ihre Form im wesentlichen nicht verändern, gelten die vorstehenden und nachstehenden 25 Ausführungen in gleicher Weise auch für die durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhaltenen mikrogel-enthaltenden Zusammensetzungen.

In den in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen Primärpartikeln des Mikrogels (B) beträgt die Abweichung der Durchmesser eines 30 einzelnen Primärpartikels, definiert als

$$[(d_1 - d_2) / d_2] \times 100,$$

worin d1 und d2 zwei beliebige Durchmesser des Primärpartikels sind und d1 > d2 ist, bevorzugt weniger als 250 %, bevorzugter weniger als 200 %, noch bevorzugter weniger als 100 %, noch bevorzugter weniger als 80 %, noch bevorzugter weniger als 50%.

5 Bevorzugt weisen mindestens 80 %, bevorzugter mindestens 90 %, noch bevorzugter mindestens 95% der Primärpartikel des Mikrogels eine Abweichung der Durchmesser, definiert als

$$[(d1 - d2) / d2] \times 100,$$

10

worin d1 und d2 zwei beliebige Durchmesser des Primärpartikels sind und d1 > d2 ist, von weniger als 250 %, bevorzugter weniger als 200 %, noch bevorzugter weniger als 100 % auf, noch bevorzugter weniger als 80 %, noch bevorzugter weniger als 50%.

15 Die vorstehend erwähnte Abweichung der Durchmesser der einzelnen Partikel wird nach folgendem Verfahren bestimmt. Zunächst wird wie in den Beispielen beschrieben ein Dünnschnitt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt. Dann wird eine transmissionselektronen-mikroskopische Aufnahme bei einer Vergrößerung von beispielsweise 10.000fach 20 oder 200.000fach hergestellt. In einer Fläche von 833,7 nm x 828,8 nm wird manuell an 10 Mikrogel-Primärpartikeln der größte und der kleinste Durchmesser als d1 und d2 bestimmt. Liegt die oben definierte Abweichung bei mindestens 80 %, bevorzugter mindestens 90 %, noch bevorzugter mindestens 95% der vermessenen Mikrogel-Primärpartikeln jeweils unter 250 %, bevorzugter unter 100 %, noch bevorzugter weniger als 80 %, noch bevorzugter unter 50 %, so weisen 25 die Mikrogel-Primärpartikeln das oben definierte Merkmal der Abweichung auf.

Liegt in der Zusammensetzung die Konzentration der Mikrogele so hoch, dass eine starke Überlagerung der sichtbaren Mikrogel-Primärpartikel erfolgt, kann die Auswertbarkeit durch vorheriges, geeignetes Verdünnen der Messprobe 30 verbessert werden. In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Primärpartikel des Mikrogels (B) bevorzugt einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 5 bis 500 nm, bevorzugter von 20 bis 400 nm, bevorzugter 20 bis 300 nm, bevorzugter von 20 bis 250 nm, noch bevorzugter 20 bis 99 nm, noch bevorzugter 40 bis 80 nm auf (Durchmesserangaben nach DIN

53206). Die Herstellung besonders feinteiliger Mikrogele durch Emulsionspolymerisation erfolgt durch Steuerung der Reaktionsparameter in an sich bekannter Weise (s. z.B. H.G. Elias, Makromoleküle, Band 2, Technologie, 5. Auflage, 1992, Seite 99 ff).

5 Da sich die Morphologie der Mikrogele bei der Polymerisation bzw. Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im wesentlichen nicht verändert, entspricht der durchschnittliche Teilchendurchmesser der dispergierten Primärpartikel im wesentlichen dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser der dispergierten Primärpartikel in der durch Polymerisation bzw. Vernetzung 10 erhaltenen Zusammensetzung.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Mikrogele (B) zweckmäßig in Toluol bei 23°C unlösliche Anteile (Gelgehalt) von mindestens etwa 70 Gew.-%, bevorzugter mindestens etwa 80 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens etwa 90 Gew.-% auf. Der in Toluol unlösliche Anteil wird dabei in 15 Toluol bei 23°C bestimmt. Hierbei werden 250 mg des Mikrogels in 20 ml Toluol 24 Stunden unter Schütteln bei 23°C gequollen. Nach Zentrifugation mit 20.000 Upm wird der unlösliche Anteil abgetrennt und getrocknet. Der Gelgehalt ergibt sich aus dem Quotienten des getrockneten Rückstandes und der Einwaage und wird in Gewichtsprozent angegeben.

20 In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Mikrogele (B) zweckmäßig in Toluol bei 23°C einen Quellungsindex von weniger als etwa 80, bevorzugter von weniger als 60, noch bevorzugter von weniger als 40 auf. So können die Quellungsindizes der Mikrogele (Qi) besonders bevorzugt zwischen 1 – 15 und 1-10 liegen. Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht des in Toluol bei 25 23°C für 24 Stunden gequollenen, lösungsmittelhaltigen Mikrogels (nach Zentrifugation mit 20.000 Upm) und dem Gewicht des trockenen Mikrogels berechnet:

Qi = Naßgewicht des Mikrogels /Trockengewicht des Mikrogels.

30 Zur Ermittlung des Quellungsindex lässt man 250 mg des Mikrogels in 25 ml Toluol 24 h unter Schütteln quellen. Das Gel wird abzentrifugiert und feucht gewogen und anschließend bei 70 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Mikrogele (B) zweckmäßig Glastemperaturen  $T_g$  von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+120^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$ , noch bevorzugter von  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $+80^{\circ}\text{C}$  auf. In seltenen Fällen können auch Mikrogele verwendet werden, die aufgrund ihres hohen

5 Vernetzungsgrades keine Glastemperatur aufweisen.

Glastemperaturen der Mikrogele (B) unterhalb von Raumtemperatur ( $20^{\circ}\text{C}$ ) sind insbesondere vorteilhaft, um in mikrogehaltigen Polymerzusammensetzungen die Weiterreißfestigkeit und die Härte weitestgehend unbeeinflusst zu lassen, wohingegen die Rheologie der zu polymerisierenden Zusammensetzung

10 in gewünschter Weise beeinflusst wird.

Glastemperaturen der Mikrogele (B) oberhalb von Raumtemperatur ( $20^{\circ}\text{C}$ ) sind vorteilhaft, um in mikrogehaltigen Polymerzusammensetzungen eine Erhöhung der Härte, eine größere Verstärkung, eine verbesserte Weiterreißfestigkeit zu erzielen und die Rheologie der zu polymerisierenden

15 Zusammensetzungen in gewünschter Weise zu beeinflussen.

Weiterhin weisen die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzten Mikrogele (B) zweckmäßig eine Breite des Glasübergangs von größer als  $5^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt größer als  $10^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter größer als  $20^{\circ}\text{C}$  auf. Mikrogele, die eine solche Breite des Glasübergangs aufweisen, sind in der Regel 20 – im Gegensatz zu vollständig homogen strahlenvernetzten Mikrogelen – nicht vollständig homogen vernetzt. Dies führt dazu, dass die Moduländerung von der Matrixphase zur dispergierten Phase in den aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten vernetzbaren bzw. polymerisierten Zusammensetzungen nicht unmittelbar ist. Hierdurch kommt es bei schlagartiger 25 Beanspruchung dieser Zusammensetzungen nicht zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase, wodurch die mechanischen Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrisikorrosion etc. vorteilhaft beeinflusst werden.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) und der Breite des Glasübergangs ( $\Delta T_g$ ) der Mikrogele erfolgt durch Differentialthermoanalyse (DTA,

30 engl. DSC) unter folgenden Bedingungen:

Für die Bestimmung von  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden zwei Abkühl-/Aufheizzyklen durchgeführt.  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden im zweiten Aufheizzyklus bestimmt. Für die Bestimmungen werden 10-12 mg des ausgewählten Mikrogels in einem DSC-

Probenbehälter (Standard-Aluminium-Pfanne) von Perkin-Elmer eingesetzt. Der erste DSC-Zyklus wird durchgeführt, indem die Probe zuerst mit flüssigem Stickstoff auf -100°C abgekühlt und dann mit einer Geschwindigkeit von 20K/min auf +150°C aufgeheizt wird. Der zweite DSC-Zyklus wird durch sofortige

5 Abkühlung der Probe begonnen, sobald eine Probentemperatur von +150°C erreicht ist. Die Abkühlung erfolgt mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 320 K/min. Im zweiten Aufheizzyklus wird die Probe wie im ersten Zyklus noch einmal auf +150°C aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit im zweiten Zyklus ist erneut 20K/min. Tg und  $\Delta T_g$  werden graphisch an der DSC-Kurve des zweiten

10 Aufheizvorgangs bestimmt. Für diesen Zweck werden an die DSC-Kurve drei Geraden angelegt. Die 1. Gerade wird am Kurventeil der DSC-Kurve unterhalb Tg, die 2. Gerade an dem durch Tg verlaufenden Kurvenast mit Wendepunkt und die 3. Gerade an dem Kurvenast der DSC-Kurve oberhalb Tg angelegt. Auf diese Weise werden drei Geraden mit zwei Schnittpunkten erhalten. Beide Schnittpunkte

15 sind jeweils durch eine charakteristische Temperatur gekennzeichnet. Die Glastemperatur Tg erhält man als Mittelwert dieser beiden Temperaturen und die Breite des Glasübergangs  $\Delta T_g$  erhält man aus der Differenz der beiden Temperaturen.

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen, nicht durch energiereiche Strahlung vernetzten Mikrogelen (B), die bevorzugt auf der Basis von Homopolymeren oder statistischen Copolymeren sind, können in an sich bekannter Weise hergestellt werden (s. zum Beispiel EP-A- 405 216, EP-A- 20 854171, DE-A 4220563, GB-PS 1078400, DE 197 01 489.5, DE 197 01 488.7, DE 198 34 804.5, DE 198 34 803.7, DE 198 34 802.9, DE 199 29 347.3, DE 199 39 865.8, DE 199 42 620.1, DE 199 42 614.7, DE 100 21 070.8, DE 100 38 488.9, DE 100 39 749.2, DE 100 52 287.4, DE 100 56 311.2 und DE 100 61 174.5). In den Patent(anmeldungen) EP-A 405 216, DE-A 4220563 sowie in GB-PS 1078400 wird die Verwendung von CR-, BR- und NBR-Mikrogelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken beansprucht. In DE 197 01 489.5 wird 25 die Verwendung von nachträglich modifizierten Mikrogelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken wie NR, SBR und BR beschrieben.

30

Unter Mikrogelen werden zweckmäßig Kautschukpartikel verstanden, die insbesondere durch Vernetzung folgender Kautschuke erhalten werden:

BR: Polybutadien,

|    |        |   |
|----|--------|---|
|    | ABR:   | Butadien/Acrysäure-C1-4Alkylestercopolymere,  |
|    | IR:    | Polyisopren,  |
|    | SBR:   | Styrol-Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-90,<br>vorzugsweise 5-50 Gewichtsprozent,                 |
| 5  | X-SBR: | carboxylierte Styrol-Butadien-Copolymerisate  |
|    | FKM:   | Fluorkautschuk,   |
|    | ACM:   | Acrylatkautschuk,   |
|    | NBR:   | Polybutadien-Acrylnitril-Copolymerisate mit Acrylnitrilgehalten von 5-<br>60, vorzugsweise 10-50 Gewichtsprozent, |
| 10 | X-NBR: | carboxlierte Nitrilkautschuke   |
|    | CR:    | Polychloropren  |
|    | IIR:   | Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Isoprengehalten von 0,5-10<br>Gewichtsprozent,                              |
|    | BIIR:  | bromierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von  |
| 15 |        | 0,1-10 Gewichtsprozent,   |
|    | CIIR:  | chlorierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von<br>0,1-10 Gewichtsprozent,                      |
|    | HNBR:  | teil- und vollhydrierte Nitrilkautschuke  |
|    | EPDM:  | Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisate,   |
| 20 | EAM:   | Ethylen/Acrylatcopolymere,  |
|    | EVM:   | Ethylen/Vinylacetatcopolymere   |
|    | CO und |   |
|    | ECO:   | Epichlorhydrinkautschuke,   |
|    | Q:     | Silikonkautschuke,  |
| 25 | AU:    | Polyesterurethanpolymerisate,   |
|    | EU:    | Polyetherurethanpolymerisate  |
|    | ENR:   | Epoxydierter Naturkautschuk oder Mischungen davon.  |

Die Herstellung der unvernetzten Mikrogel-Ausgangsprodukte erfolgt  
zweckmäßig durch folgende Methoden:

- 30 1. Emulsionspolymerisation
2. Lösungspolymerisation von Kautschuken, die über Variante 1 nicht  
zugänglich sind,
3. Außerdem können natürlich vorkommende Latices wie z.B.  
Naturkautschuklatex eingesetzt werden.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind die verwendeten Mikrogele (B) bevorzugt solche, die durch Emulsionspolymerisation und Vernetzung erhältlich sind.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Mikrogele durch

- 5 Emulsionspolymerisation werden beispielsweise folgende, radikalisch polymerisierbare Monomere eingesetzt: Butadien, Styrol, Acrylnitril, Isopren, Ester der Acryl- und Methacrylsäure. Tetrafluorethylen, Vinylidenfluord, Hexafluorpropen, 2-Chlorbutadien, 2,3-Dichlorbutadien sowie doppelbindungshaltige Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure,
- 10 Maleinsäure, Itakonsäure etc., doppelbindungshaltige Hydroxyverbindungen wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Aminfunktionalisierte (Meth)acrylate, Acrolein, N-Vinyl-2-pyrollidon, N-Allyl-Harnstoff und N-Allyl-Thioharnstoff sowie sekundäre Amino-(meth)-acrylsäureester wie 2-tert-Butylaminoethylmethacrylat und 2-tert-
- 15 Butylaminoethylmethacrylamid etc. Die Vernetzung des Kautschukgels kann direkt während der Emulsionspolymerisation, wie durch Copolymerisation mit vernetzend wirkenden multifunktionellen Verbindungen oder durch anschließende Vernetzung wie untenstehend beschrieben erreicht werden. Die Verwendung von direkt vernetzten Mikrogelen stellt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.
- 20 Bevorzugte multifunktionelle Comonomere sind Verbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 4 copolymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, wie Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 1,2-Polybutadien, N,N'-m-Phenylenmaleimid, 2,4-Toluylensbis(maleimid) und/oder Triallyltrimellitat.
- 25 Darüber hinaus kommen in Betracht die Acrylate und Methacrylate von mehrwertigen, vorzugsweise 2- bis 4-wertigen C2 bis C10 Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Butandiol, Hexandiol, Polyethylenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethylenenheiten, Neopentylglykol, Bisphenol-A, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit mit ungesättigten Polyester aus
- 30 aliphatischen Di- und Polyolen sowie Maleinsäure, Fumarsäure, und/oder Itaconsäure.

Die Vernetzung zu Kautschuk-Mikrogelen während der Emulsionspolymerisation kann auch durch Fortführung der Polymerisation bis zu hohen Umsätzen oder im Monomerzulaufverfahren durch Polymerisation mit

hohen internen Umsätzen erfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht auch in der Durchführung der Emulsionspolymerisation in Abwesenheit von Reglern.

Für die Vernetzung der unvernetzten oder der schwach vernetzten Mikrogel-Ausgangsprodukte im Anschluß an die Emulsionspolymerisation setzt

- 5 man am besten die Latices ein, die bei der Emulsionspolymerisation erhalten werden. Prinzipiell kann diese Methode auch bei nichtwässrigen Polymerdispersionen angewandt werden, die auf andere Weise wie z.B. durch Umlösung zugänglich sind. Auch Naturkautschuklatices können auf diese Weise vernetzt werden.

- 10 Geeignete, vernetzend wirkende Chemikalien sind beispielsweise organische Peroxide, wie Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Bis-(t-butyl-peroxy-isopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 2,5-Dimethylhexin-3,2,5-dihydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(2,4-dichlorobenzoyl)peroxid, t-Butylperbenzoat sowie organische Azoverbindungen,
- 15 wie Azo-bis-isobutyronitril und Azo-bis-cyclohexannitril sowie Di- und Polymercaptoverbindungen, wie Dimercaptoethan, 1,6-Dimercaptohexan, 1,3,5-Trimercaptotriazin und Mercapto-terminierte Polysulfidkautschuke wie Mercapto-terminierte Umsetzungsprodukte von Bis-Chlorethylformal mit Natriumpolysulfid.

- 20 Die optimale Temperatur zur Durchführung der Nachvernetzung ist naturgemäß von der Reaktivität des Vernetzers abhängig und kann bei Temperaturen von Raumtemperatur bis ca. 180 °C gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt werden (siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2, Seite 848). Besonders bevorzugte Vernetzungsmittel sind Peroxide.

- 25 Die Vernetzung C=C-Doppelbindungen enthaltender Kautschuke zu Mikrogelen kann auch in Dispersion bzw. Emulsion bei gleichzeitiger, partieller, ggf. vollständiger, Hydrierung der C=C- Doppelbindung durch Hydrazin wie in US 5,302,696 oder US 5,442,009 beschrieben oder ggf. andere Hydrierungsmitteln, beispielsweise Organometallhydridkomplexe erfolgen.

- 30 Vor, während oder nach der Nachvernetzung kann ggf. eine Teilchenvergrößerung durch Agglomeration durchgeführt werden.

Bei dem erfindungsgemäß verwendeten Herstellungsverfahren werden stets nicht vollständig homogen vernetzte Mikrogele erhalten, die die oben beschriebenen Vorteile aufweisen können.

Auch Kautschuke, die durch Lösungspolymerisation hergestellt werden, können als Ausgangsprodukte für die Herstellung der Mikrogele dienen. In diesen Fällen geht man von den Lösungen dieser Kautschuke in geeigneten organischen Lösungen aus.

- 5        Man stellt die gewünschten Größen der Mikrogele dadurch her, daß man die Kautschuklösung in einem flüssigen Medium, vorzugsweise in Wasser gegebenenfalls unter Zugabe geeigneter oberflächenaktiver Hilfsmitteln wie z.B. Tensiden mittels geeigneter Aggregate mischt, so daß eine Dispersion des Kautschuks im geeigneten Teilchengrößenbereich erhalten wird. Für die
- 10      Vernetzung der dispergierten Lösungskautschuke geht man wie zuvor für die nachträgliche Vernetzung von Emulsionspolymerisaten beschriebenen, vor. Als Vernetzer eignen sich die zuvor genannten Verbindungen, wobei man das für die Herstellung der Dispersion eingesetzte Lösungsmittel gegebenenfalls vor der Vernetzung z.B. destillativ entfernen kann.
- 15      Als Mikrogele zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können sowohl nicht-modifizierte Mikrogele, die im wesentlichen keine reaktiven Gruppen insbesondere an der Oberfläche aufweisen als auch, modifizierte, mit funktionellen Gruppen, insbesondere an der Oberfläche modifizierte Mikrogele verwendet werden. Letztere können durch chemische Umsetzung der bereits
- 20      vernetzten Mikrogele mit gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktiven Chemikalien hergestellt werden. Diese reaktiven Chemikalien sind insbesondere solche Verbindungen, mit deren Hilfe polare Gruppen wie z.B. Aldehyd-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Nitril- etc. sowie schwefelhaltige Gruppen, wie z.B. Mercapto-, Dithiocarbamat-, Polysulfid-, Xanthogenat-, Thiobenzthiazol- und/oder
- 25      Dithiophosphorsäuregruppen und/oder ungesättigte Dicarbonsäuregruppen an die Mikrogele chemisch gebunden werden können. Dies trifft auch auf N,N'-m-Phenylendiamin zu. Ziel der Mikrogelmodifizierung ist die Verbesserung der Mikrogelverträglichkeit, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung der späteren Matrix, in die das Mikrogel eingearbeitet ist, oder die
- 30      erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Einarbeitung in eine Matrix verwendet wird, um eine gute Verteilbarkeit bei der Herstellung sowie eine gute Ankopplung zu erreichen.

Besonders bevorzugte Methoden der Modifizierung sind die Ppropfung der Mikrogele mit funktionellen Monomeren sowie die Umsetzung mit niedermolekularen Agentien.

Für die Ppropfung der Mikrogele mit funktionellen Monomeren geht man

- 5 zweckmäßigerweise von der wässrigen Mikrogeldispersion aus, die man mit polaren Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Hydroxyethyl-(meth)-acrylat, Hydroxypropyl-(meth)-acrylat, Hydroxybutyl-(meth)-acrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Acrolein, N-Vinyl-2-pyrollidon, N-Allyl-Harnstoff und N-Allyl-Thioharnstoff sowie sekundären Amino-(meth)-
- 10 acrylsäureester wie 2-tert-Butylaminoethylmethacrylat und 2-tert-Butylaminoethylmethacrylamid unter den Bedingungen einer radikalischen Emulsionspolymerisation umsetzt. Auf diese Weise werden Mikrogele mit einer Kern/Schale-Morphologie erhalten, wobei die Schale eine hohe Verträglichkeit mit der Matrix aufweisen soll. Es ist wünschenswert, daß das im Modifikationsschritt
- 15 verwendete Monomer möglichst quantitativ auf das unmodifizierte Mikrogel aufpropft. Zweckmäßigerweise werden die funktionellen Monomere vor der vollständigen Vernetzung der Mikrogele hinzudosiert.

Prinzipiell denkbar ist auch eine Ppropfung der Mikrogele in nichtwässrigen Systemen, wobei auf diese Weise auch eine Modifikation mit Monomeren durch

- 20 ionische Polymerisationsmethoden möglich wird.

Für eine Oberflächenmodifikation der Mikrogele mit niedermolekularen Agentien kommen insbesondere folgende Reagentien in Frage: elementarer Schwefel, Schwefelwasserstoff und/oder Alkylpolymercaptanen, wie 1,2-Dimercaptoethan oder 1,6-Dimercaptohexan, des Weiteren Dialkyl- und

- 25 Dialkylaryldithiocarbamat, wie den Alkalalisalzen von Dimethyldithiocarbamat und/oder Dibenzylidithiocarbamat, ferner Alkyl- und Arylxanthogenaten, wie Kaliummethylxanthogenat und Natriumisopropylxanthogenat sowie die Umsetzung mit den Alkali- oder Erdalkalisalzen der Dibutyldithiophosphorsäure und Dioctyldithiophosphorsäure sowie Dodecyldithiophosphorsäure. Die genannten
- 30 Reaktionen können vorteilhafterweise auch in Gegenwart von Schwefel durchgeführt werden, wobei der Schwefel unter Bildung polysulfidischer Bindungen mit eingebaut wird. Zur Addition dieser Verbindung können Radikalstarter wie organische und anorganische Peroxide und/oder Azoinitiatoren, zugesetzt werden.

Auch eine Modifikation doppelbindungshaltiger Mikrogele wie z.B. durch Ozonolyse sowie durch Halogenierung mit Chlor, Brom und Jod kommen infrage. Auch eine weitere Umsetzung modifizierter Mikrogele wie z.B. die Herstellung hydroxylgruppenmodifizierter Mikrogele aus epoxydierten Mikrogelen wird als 5 chemische Modifikation von Mikrogelen verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Mikrogele durch Hydroxyl-Gruppen insbesondere auch an der Oberfläche davon modifiziert. Der Hydroxylgruppengehalt der Mikrogele wird durch Umsetzung mit Acetanhydrid und Titration der hierbei frei werdenden Essigsäure mit KOH nach DIN 53240 als 10 Hydroxyl-Zahl mit der Dimension mg KOH/g Polymer bestimmt. Die Hydroxylzahl der Mikrogele liegt bevorzugt zwischen 0,1-100, noch bevorzugter zwischen 0,5-50 mg KOH/g Polymer.

Die Menge des eingesetzten Modifizierungsmittels richtet sich nach dessen 15 Wirksamkeit und den im Einzelfall gestellten Anforderungen und liegt im Bereich von 0,05 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Kautschuk-Mikrogel, besonders bevorzugt sind 0,5-10 Gewichtsprozent bezogen auf Gesamtmenge an Kautschukgel.

Die Modifizierungsreaktionen können bei Temperaturen von 0-180 °C, bevorzugt 20-95 °C, ggf. unter Druck von 1-30 bar, durchgeführt werden. Die 20 Modifizierungen können an Kautschuk-Mikrogelen in Substanz oder in Form ihrer Dispersion vorgenommen werden, wobei beim letzten Fall inerte organische Lösungsmittel oder auch Wasser als Reaktionsmedium verwendet werden können. Besonders bevorzugt wird die Modifizierung in wässriger Dispersion des vernetzten Kautschuks durchgeführt.

25 Die Verwendung von unmodifizierten Mikrogelen ist insbesondere bei erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, die vernetzbare Medien enthalten, die zur Bildung von unpolaren thermoplastischen Werkstoffen (A) führen, wie zum Beispiel Polypropylen, Polyethylen und Blockcopolymeren auf Basis von Styrol, Butadien und Isopren (SBR, SIR) sowie hydrierten Isopren-30 Styrol-Blockcopolymeren (SEBS), und üblichen TPE-Os und TPE-Vs, etc.

Die Verwendung von modifizierten Mikrogelen ist insbesondere bei erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, die vernetzbare Medien enthalten, die zur Bildung von polaren thermoplastischen Werkstoffen (A) führen,

wie zum Beispiel PA, TPE-A, PU, TPE-U, PC, PET, PBT, POM, PMMA, PVC, ABS, PTFE, PVDF, etc.

Der mittlere Durchmesser der hergestellten Mikrogele kann mit hoher Genauigkeit beispielsweise auf 0,1 Mikrometer (100 nm)  $\pm$  0,01 Mikrometer (10 nm) eingestellt werden, so dass beispielsweise eine Teilchengrößenverteilung erreicht wird, bei der mindestens 75 % aller Mikrogel-Partikel zwischen 0,095 Mikrometer und 0,105 Mikrometer groß sind. Andere mittlere Durchmesser der Mikrogele insbesondere im Bereich zwischen 5 bis 500 nm lassen sich mit gleicher Genauigkeit (mindestens Gew.-75 % aller Teilchen liegen um das Maximum der integrierten Korngrößenverteilungskurve (bestimmt durch Lichtstreuung) in einem Bereich von  $\pm$  10 % oberhalb und unterhalb des Maximums) herstellen und einsetzen. Dadurch kann die Morphologie der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dispergierten Mikrogele praktisch „punktgenau“ eingestellt und damit die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sowie der daraus beispielsweise hergestellten Kunststoffe eingestellt werden.

Die Aufarbeitung der so hergestellten Mikrogele vorzugsweise auf Basis von BR, SBR, NBR, SNBR oder Acrylnitril oder ABR kann beispielsweise durch Eindampfen, Koagulation, durch Co-koagulation mit einem weiteren Latexpolymer, durch Gefrierkoagulation (vgl. US-PS 2187146) oder durch Sprühtrocknung erfolgen. Bei der Aufarbeitung durch Sprühtrocknung können auch handelsübliche Fließhilfen wie beispielsweise CaCO<sub>3</sub> oder Kieselsäure zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung basiert das Mikrogel (B) auf Kautschuk.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist das Mikrogel (B) durch funktionelle, gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktive Gruppen modifiziert.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Mikrogel (B) einen Quellungsindex in Toluol bei 23 °C von 1 bis 15 auf.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist bevorzugt eine Viskosität von 25 mPas bis zu 5000000 mPas, bevorzugter 200 mPas bis zu 3000000 mPas bei einer Drehzahl von 5 s<sup>-1</sup> in einem Kegelplattenviskosimeter nach DIN 53018 bei 20°C auf.

Organisches, vernetzbares Medium (A)

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens ein organisches Medium (A), welches bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 30000 mPas, bevorzugt weniger als 10000 mPas, bevorzugter 5 weniger als 1000, noch bevorzugter weniger als 750 mPas und noch bevorzugter weniger als 500 mPas aufweist.

Die Viskosität des vernetzbaren, organischen Mediums (A) wird bei einer Drehzahl von 5 s<sup>-1</sup> mit einem Kegel-Platte-Meßsystem nach DIN 53018 bei 120°C bestimmt.

10 Ein solches Medium ist bei Raumtemperatur (20°C) flüssig bis fest, bevorzugt flüssig bzw. fließfähig.

Organisches Medium im Sinne der Erfindung bedeutet, dass das Medium mindestens ein Kohlenstoffatom enthält.

15 Bevorzugt handelt es sich bei den vernetzbaren, organischen Medien (A) um solche, die über Heteroatome enthaltende funktionelle Gruppen oder C=C-Gruppen vernetzbar sind.

20 Diese weisen im allgemeinen die oben genannten Viskositäten auf, es ist erfindungsgemäß jedoch auch möglich vernetzbare Medien mit höheren Viskositäten zu verwenden und diese mit weiteren vernetzbaren Medien niedrigerer Viskosität zu mischen, um die vorstehend genannten Viskositäten einzustellen.

25 Als Komponente (A) werden bevorzugt bei Raumtemperatur (20°C) flüssige, vernetzbare Medien eingesetzt, die im allgemeinen durch Reaktion mit einer weiteren Komponente (C), beispielsweise durch radikalische, insbesondere peroxidische Vernetzung in Gegenwart von Radikalstartern oder durch UV-Strahlung, durch Polyaddition oder Polykondensation, wie im folgenden aufgeführt, zu Kunststoffen ausgehärtet werden.

30 Die Wahl einer zur Vernetzung geeigneten Komponente (C) für ein geeignetes vernetzbares organisches Medium (A) ist an sich dem Fachmann geläufig, und es kann auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen werden.

Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeigneten flüssigen, vernetzbaren, organischen Medien (A) sind beispielsweise Polyole auf Polyester-, Polyether- oder Polyetherpolyesterbasis und Epoxidharze, ungesättigte Polyesterharze und Acrylatharze. Die hier beschriebenen Harze bzw.

Harzmischungen und ihre Härter bzw. Härtermischungen sind bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass eine Komponente eine Funktionalität nahe 2,0 hat und die andere Komponente eine Funktionalität von bevorzugt 1,5 bis 2,5 bevorzugter von 2 bis 2,5 besitzt, so dass Polymere entstehen, die linear oder schwach verzweigt,

5 aber nicht chemisch vernetzt sind<sup>0)</sup>. Es können auch Zusätze mono- und multifunktionellen Komponenten mit der Funktionalität 1 bis ca. 4, bevorzugt 1 - 3 eingesetzt werden, wobei in der Summe Funktionalitäten von etwa 1,5 bis 2,5 resultieren.

Polyesterpolyole werden durch Kondensation von Dicarbonsäuren mit

10 überschüssigen Mengen von Di- oder Polyolen hergestellt oder beruhen auf Caprolactonen<sup>1)</sup>.

Als Polyetherpolyole werden bevorzugt solche auf Basis Propylenoxid und/oder Ethylenoxid eingesetzt<sup>1)</sup>. Auch kommen Polyoxytetramethylenglycole zum Einsatz<sup>1)</sup>.

15 Die Anlagerung von Alkylenoxiden an Di- oder Polyamine führt zu stickstoffhaltigen basischen Polyethern<sup>1)</sup>. Die genannten Polyole werden bevorzugt mit aromatischen Isocyanaten, wie TDI (Toluylendiisocyanat) oder MDI (Methylendiphenyldiisocyanat), in bestimmten Fällen auch mit NDI (Naphthalin-1,5-diisocyanat) oder TODI (3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanato-biphenyl) und deren

20 Derivaten, aromatischen Polyisocyanaten auf gleicher Basis oder aliphatischen Isocyanaten (HDI, IPDI, H<sub>12</sub>MDI (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat), HTDI (Methylcyclohexyldiisocyanat), XDI (Xylylendiisocyanat), TMDI (Trimethylhexamethylendiisocyanat), DMI (Dimeryldiisocyanat)) oder aliphatischen Polyisocyanaten auf gleicher Basis wie dem Trimeren des HDI

25 (Hexamethylendiisocyanat) oder des IPDI (Isophorondiisocyanat) umgesetzt<sup>2)</sup>.

Epoxidharze werden mit aminischen Härter, Aminaddukten, Aminen oder Polyaminen oder Säureanhydriden ausgehärtet.

Epoxidharze werden hergestellt durch Umsetzung von Phenolen oder Alkoholen mit Epichlorhydrin. Das auch mengenmäßig bedeutendste Harz ist der Bisphenol-A-Diglycidylether neben dem Bisphenol-F-Diglycidylether<sup>3)</sup>. Weitere Epoxidharze sind die Verdünner wie Hexadiglycidylether, die Epoxid-Novolake, die Glycidylester, die Glycidylamine, die Glycidylisocyanurate und die cycloaliphatischen Epoxide.

Wichtige Amine sind die aliphatischen und cycloaliphatischen Amine wie Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), 3,3',5-Trimethylhexamethylendiamin (TMD), Isophorondiamin (IPD), m-Xylylendiamin (MXDA), die aromatischen Amine wie Methylendianilin (MDA), 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (DDS), Amin-Addukt wie z. B. aus TMD und Bisphenol-A-diglycidylether und DETA-Phenol-Mannichbase, Polyaminoamide wie sie bei der Amidbildung aus Polyethylenaminen und Monomer- und Dimerfettsäuren entstehen, und Dicyandiamid<sup>4)</sup>. Amine mit geeigneter niedriger Funktionalität sind die entsprechenden alkylierten Typen.

10 Cyclische Säureanhydride sind z. B. Phthalsäureanhydrid (PSA) und Hexahydrophthalsäureanhydrid<sup>4)</sup>.

Ungesättigte Polyesterharze sind lineare, lösliche Polykondensationsprodukte aus hauptsächlich Malein- bzw. Fumarsäure und zweiwertigen Alkoholen, die in einem zur Copolymerisation befähigten

15 Monomeren, meist Styrol, gelöst sein können, und werden durch Zugabe von Peroxiden polymerisiert<sup>5)</sup>.

Als Säuren können in den UP-Harzen Adipin-, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Tetrabromphthalsäure, Hetsäure und Endo-methylen-

20 tetrahydrophthalsäureanhydrid eingesetzt werden. Als Diole für UP-Harze kommen hauptsächlich 1,2- und 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und Monoallylether von Glycerin und Trimethyolpropan zum Einsatz<sup>5)</sup>.

Verwendete Monomere neben sonstigen polymerisierbaren Monomeren

25 sind z. B. Styrol, alpha-Methylstyrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat und Vinylacetat<sup>5)</sup>.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen, vernetzbaren Zusammensetzung wird bevorzugt peroxidisch oder durch UV-Licht bzw. Elektronenstrahlen durchgeführt<sup>5)</sup>.

30 Den ungesättigten Polyesterharzen ähnlich sind die Vinylester wie sie z. B. von Dow – Derakane und Derakane Momentum - hergestellt werden.

Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeigneten flüssigen, vernetzbaren, organischen Medien (A) schließen weiterhin beispielsweise ein: multifunktionelle Alkohole, wie difunktionelle Alkohole, wie

Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Octandiol, Polyetherpolyole, wie Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyalkylenoxiddiole, wie Polyethylen- und/oder Propylenoxiddiole, Polyhexamethylencarbonatdiole, multifunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan etc., multifunktionelle Carbonsäuren, cyclische

5 Carbonsäureanhydride, multifunktionelle Isocyanate, wie TDI (Toluylendiisocyanat), MDI (Methylendiphenyldiisocyanat), NDI (Naphthalin-1,5-diisocyanat), TODI (3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanato-biphenyl) und deren Derivate, HDI, IPDI, H<sub>12</sub>MDI (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat), HTDI (Methylcyclohexyldiisocyanat), XDI (Xylylendiisocyanat), TMDI

10 (Trimethylhexamethylendiisocyanat), DMI (Dimeryldiisocyanat) oder aliphatischen Polyisocyanaten auf gleicher Basis wie dem Trimeren des HDI (Hexamethylendiisocyanat) oder des IPDI (Isophorondiisocyanat), Polyisocyanatprepolymere, insbesondere oligomerisierte Diisocyanate, verkappte Polyisocyanate, multifunktionelle Amine, wie die oben genannten, wie

15 Ethylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, Trimethylhexamethylendiamin, Isophorondiamin, Dodecyldiamin, Lactame, wie Caprolactam, Butyrolactam, Lactone, wie gamma-Butyrolacton, Caprolacton, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Ethylen, Propylen, Butadien, Styrol, Methylstyrol, Acrylnitril, Vinylester, wie Vinylacetat,

20 Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Cyclopenten, Norbornen, Dicyclopenten, etc.

Weitere mögliche vernetzbare Medien sind Methylmethacrylat, Alkylmethacrylate, Alkylacrylate oder Mischungen mit Comonomeren wie Methacrylaten oder Acrylaten, welche durch Peroxide oder UV-Strahlung / Elektronenstrahlung gehärtet werden.

25 Besonders bevorzugte vernetzbare organische Medien sind Polyole, Polyetherpolyole, Polyetherdiole, Polyesterdiole, Polyetheresterdiole, Polyhexamethylencarbonatdiole, Diisocyanate, Polyisocyanatprepolymere.

Es ist auch möglich, die üblicherweise als Vernetzter (C) eines Polymersystems bezeichneten polyfunktionellen Verbindungen als vernetzbares

30 Medium im Sinne der Erfindung mit den Mikrogele zu mischen, und die erhaltene Zusammensetzung mit der entsprechenden zu vernetzenden Komponente umzusetzen.

Grundsätzlich muß darauf geachtet werden, dass die Mikrogele gegenüber dem vernetzbaren Medium reaktiv sein können.

In den oben beschriebenen Materialien können auch Polymere oder Copolymeren der genannten Monomere gelöst sein.

Für die Härtung mit UV-Strahlung / Elektronenstrahlung werden insbesondere Monomere wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat (EHA), Stearylacrylat und 5 Polyetheracrylate wie z. B. Polyethylenglykoldiacrylat 400 (PEG400DA), Polyesteracrylate, die z. B. aus Polyesterpolyolen bzw. entsprechenden Polyol-/Polycarbonsäureengemischen durch Veresterung mit Acrylsäure hergestellt werden, Urethanacrylate und acrylierte Polyacrylate eingesetzt<sup>6)</sup>.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen 10 Zusammensetzung zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymeren, wie vorstehend erläutert.

Werden als vernetzbare Komponente (A) solche Komponenten verwendet, die zur Bildung von thermoplastischen Polymeren führen würden, stellt man völlig überraschend fest, das Mikrogel-enthaltende Polymere erhalten werden, die sich 15 wie thermoplastische Elastomere verhalten. Die Erfindung betrifft somit insbesondere auch thermoplastische Elastomere, die durch die Polymerisation bzw. Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die die Komponente (A) enthalten, erhalten werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin auch die Polymere bzw. Vernetzungsprodukte, 20 insbesondere die thermoplastischen Elastomere, die durch Vernetzen bzw. Polymerisieren der die Mikrogele und die vernetzbare Komponente (A) enthaltenden Zusammensetzungen erhalten werden, sowie die daraus nach üblichen Verfahren hergestellten Formkörper und Beschichtungen.

Im Vergleich zur Einarbeitung von Mikrogelen in Polymere durch 25 Extrusionsverfahren, wie sie zum Beispiel in der noch unveröffentlichten DE 10345043 mit gleichem Anmeldetag beschrieben ist, oder den sogenannten in-situ-Verfahren, bei dem die Kautschukteilchen während des Misch- bzw. des Dispergierprozesses vernetzt werden (z.B. US 5013793), erlauben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine besonders einfache und 30 gleichmäßige Einarbeitung von Mikrogelen in Polymere, wodurch die erhaltenen Polymere überraschend verbesserte Eigenschaften besitzen.

Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymerzusammensetzungen, das das Mischen mindestens eines vernetzbaren, organischen Mediums (A), welches bei einer Temperatur von 120°C

eine Viskosität von weniger als 30000 mPas aufweist, und mindestens eines Mikrogels (B), das nicht durch energiereiche Strahlen vernetzt ist, die anschließende Zugabe eines Vernetzungsmittels (C) für das vernetzbare Medium (A) und das anschließende Vernetzen bzw. Polymerisieren der Zusammensetzung 5 umfasst. Nach diesem Verfahren können sogenannte thermoplastische Elastomere erhalten werden, d. h. Polymere, die sich aufgrund der Anwesenheit der Mikrogelphase bei niedrigen Temperaturen (wie Raumtemperatur) wie Elastomere verhalten, bei höheren Temperaturen sich jedoch wie Thermoplaste verarbeiten lassen. In einer bevorzugten Ausführungsform des obigen Verfahrens 10 ist das vernetzbare, organische Medium (A) ein Polyol, bevorzugter ein Diol, oder eine Mischung davon und das Vernetzungsmittel (C) ein Polyisocyanat, bevorzugt ein Diisocyanat, oder eine Mischung davon ist. Gegebenenfalls können, wie dem Fachmann bekannt ist, auch monofunktionelle sogenannte Kettenabbruchsmittel anwesend sein.

15 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält bevorzugt 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 3 – 40 Gew.-%, noch bevorzugter 5 – 25 Gew.-% des Mikrogels (B), bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält weiterhin bevorzugt 10 bis 99 Gew.-%, bevorzugter 30 bis 95 Gew.-%, noch bevorzugter 40 bis 90 Gew.-%, 20 weiterhin bevorzugter 50 bis 85 Gew.-% des vernetzbaren, organischen Mediums (A).

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht bevorzugt aus dem vernetzbaren, organischen Medium (A) und dem Mikrogel (B) und gegebenenfalls den unten stehenden weiteren Komponenten. Die Anwesenheit von Wasser ist 25 nicht bevorzugt, bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weniger als 0,8 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 0,5 Gew.-% Wasser. Am meisten bevorzugt ist die Anwesenheit von Wasser ausgeschlossen (< 0,1 Gew.-%).

In einer weiteren Ausführungsform kann die erfindungsgemäße 30 Zusammensetzung beispielsweise zusätzlich nicht-vernetzbare organische Medien, wie insbesondere organische Lösungsmittel, gesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Polyetheröle, Esteröle, Polyetheresteröle, Phosphorsäureester, siliciumhaltige Ölen und Halogenkohlenwasserstoffen oder Kombinationen derselben, Füllstoffe, Pigmente, Katalysatoren und Additive, wie

Dispergierhilfsmittel, Entlüfter, Fließmittel, Verlaufsmittel, Hilfsmittel zur Untergrundbenetzung, Haftverbesserer zur Steuerung der Untergrundbenetzung, zur Steuerung der Leitfähigkeit, Hilfsmittel zur Steuerung der Farbtonstabilität, des Glanzes und des Ausschwimmens enthalten.

5 Dabei lassen sich insbesondere die genannten Additive besonders gleichmäßig in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einarbeiten, was wiederum zur Verbesserung der daraus hergestellten Polymerzusammensetzungen führt.

Besonders geeignete Pigmente und Füllstoffe zur Herstellung der

10 erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die das vernetzbare Medium (A) enthalten, und daraus hergestellter Mikrogel-enthaltenden Kunststoffe sind beispielsweise: anorganische und organische Pigmente, silikatische Füllstoffe wie Kaolin, Talkum, Carbonate wie Calciumcarbonat und Dolomit, Bariumsulfat, Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, 15 hochdisperse Kieselsäuren (gefällte und thermisch hergestellte Kieselsäuren), Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid, Glasfasern und Glasfaserprodukte (Latten, Stränge oder Mikroglaskugeln), Kohlenstofffasern, Thermoplastfasern (Polyamid, Polyester, Aramid), Kautschukgele auf Basis Polychloropren und/oder Polybutadien oder auch aller anderer vorher 20 beschriebener Gelpartikel, die einen hohen Vernetzungsgrad besitzen und Teilchengröße 5 bis 1000 nm.

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 1 – 30 Gewichtsteile Kautschukgel (B), gegebenenfalls zusammen mit 0,1 bis 40 25 Gewichtsteilen Füllstoffen, und 30 – 99 Gewichtsteile flüssiges, vernetzbares Medium (A) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weitere Hilfsmittel enthalten wie Vernetzer, Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, 30 Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, sowie Füllstoffaktivatoren, wie beispielsweise Trimethoxysilan, Polyethylenglykol, Lösungsmittel, wie die oben genannten, oder andere, die in den beschriebenen Industrien bekannt sind.

Die Hilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich u.a. nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an flüssigem, vernetzbaren Medium (A).

5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung durch Mischen von mindestens einem vernetzbaren, organischen Medium (A), welches bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 30000 mPas aufweist, und mindestens einem trockenen Mikrogelpulver (B) (bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 0,5 Gew.-% flüchtige Anteile (beim Mischen der Komponente (A) und (B) werden keine Mikrogel-Latices verwendet)), das nicht durch energiereiche Strahlen vernetzt ist, mittels eines Homogenisators, einer Perlmühle, einer Dreiwalze, einer Ein- oder Mehrwellen-Extruderschnecke, eines Kneters und/ oder eines Dissolvers, bevorzugt mittels eines Homogenisators, einer Perlmühle oder 15 einer Dreiwalze hergestellt.

Hinsichtlich der Viskosität der Zusammensetzung ist der Kneter, im welchem bevorzugt nur sehr hochviskose (fast feste bis feste) Zusammensetzungen eingesetzt werden können, am eingeschränktesten, d. h. er ist nur in Sonderfällen anwendbar.

20 Nachteilig an der Perlmühle ist der vergleichsweise eingeschränkte Viskositätsbereich (tendenziell bevorzugt für dünne Zusammensetzungen), hohe Reinigungsaufwand, teure Produktwechsel der verwendbaren Zusammensetzungen sowie der Abrieb von Kugeln und Mahlapparatur.

25 Besonders bevorzugt erfolgt die Homogenisierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mittels eines Homogenisators oder einer Dreiwalze. Nachteilig an der Dreiwalze ist der vergleichsweise eingeschränkte Viskositätsbereich (tendenziell sehr dicke Zusammensetzungen), geringer Durchsatz und die nicht geschlossene Arbeitsweise (schlechter Arbeitsschutz).

30 Sehr bevorzugt erfolgt die Homogenisierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mittels eines Homogenisators. Der Homogenisator erlaubt es, dünne und dicke Zusammensetzungen bei hohem Durchsatz zu verarbeiten (hohe Flexibilität). Produktwechsel sind vergleichsweise schnell und problemlos möglich.

Die Dispergierung der Mikrogele (B) im flüssigen Medium (A) erfolgt im Homogenisator im Homogenisierventil (s. Abb. 1).

Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Verfahren werden Agglomerate in Aggregate und/oder Primärpartikel zerteilt. Agglomerate sind physikalisch

- 5 trennbare Einheiten, bei deren Dispergierung keine Änderung der Primärpartikelgröße erfolgt.

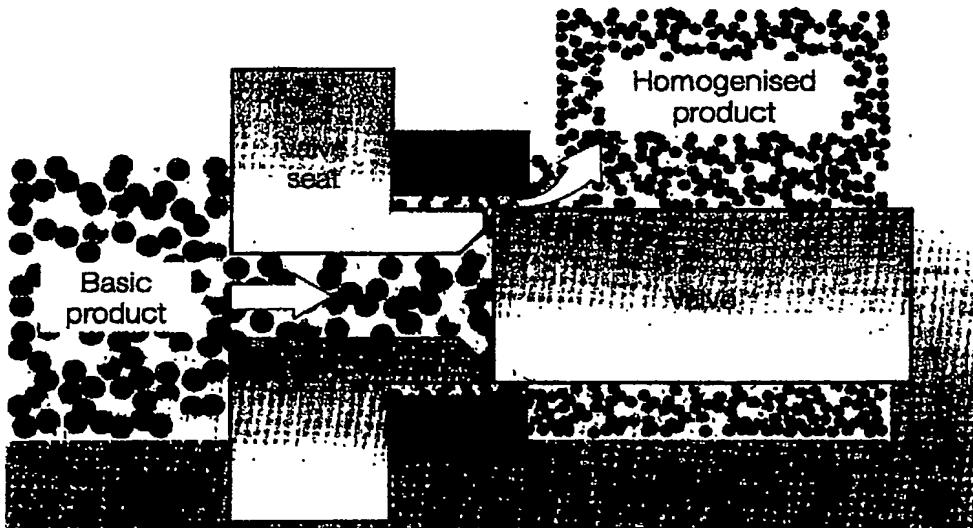


Abb. 1. Funktionsweise des Homogenisierventils.

- 10 (Darin bedeuten:

Basic product: Ausgangsprodukt,

Valve seat: Ventilsitz,

Valve: Ventil,

Homogenised product: Homogenisiertes Produkt).

- 15 Das zu homogenisierende Produkt tritt in das Homogenisierventil mit langsamer Geschwindigkeit ein und wird im Homogenisierspalt auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigt. Die Dispergierung erfolgt hinter dem Spalt hauptsächlich aufgrund von Turbulenzen und Kavitation<sup>7</sup>.

Die Temperatur der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt bei

- 20 Aufgabe in den Homogenisator zweckmäßig -40 – 140°C, vorzugsweise 20 - 80 °C.

Die zu homogenisierende erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird zweckmäßig bei einem Druck von 20 bis 4000 bar, bevorzugt 100 bis 4000 bar, bevorzugt 200 bis 4000 bar, bevorzugt 200 – 2000 bar, sehr bevorzugt 500 – 1500 bar im Gerät homogenisiert. Die Anzahl der Durchläufe richtet sich nach der 5 gewünschten Dispergiergüte und kann zwischen einem und 40, bevorzugt einem bis 20, bevorzugter einem bis vier Durchgängen variieren.

Die erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen besitzen eine besonders feine Partikelverteilung, die besonders mit dem Homogenisator erreicht wird, der auch hinsichtlich der Flexibilität des Verfahrens bezüglich variierender 10 Viskositäten der flüssigen Medien und der resultierenden Zusammensetzungen und notwendigen Temperaturen sowie der Dispergiergüte äußerst vorteilhaft ist (Beispiel 4).

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Formartikeln sowie die aus den 15 erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhältlichen Formartikel. Beispiele derartiger Formartikel schließen ein: Steckverbindungen, Dämpfungs-, insbesondere Schwingungs- und Stoßdämpfungselemente, akustische Dämpfungselemente, Profile, Folien, insbesondere dämpfende Folien, Fußmatten, Bekleidung, insbesondere Schuheinlagen, Schuhe, insbesondere Schischuhe, 20 Schuhsohlen, Elektronische Bauteile, Gehäuse für elektronische Bauteile, Werkzeuge, Dekorative Formkörper, Verbundwerkstoffe, Formteile für Automobile etc.

Die erfindungsgemäßen Formartikel können aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch übliche Verarbeitungsverfahren hergestellt werden, 25 wie durch Abgießen und Spritzen über 2-K-Anlagen, Schmelzextrusion, Kalandrieren, IM, CM, und RIM etc.

Die Erfindung wird mit Blick auf die folgenden Beispiele näher erläutert. Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf diese Beispiele beschränkt.

**Beispiele****Beispiel 1: Hydroxylgruppenmodifiziertes SBR-Gele (RFL 403A) in Desmophen 1150**

5 In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wird gezeigt, dass unter Verwendung eines hydroxylgruppenmodifizierten Mikrogels auf Basis von SBR mit einem Homogenisator durch Anwendung von 900 bis 1000 bar eine erfindungsgemäße Mikrogel-Zusammensetzung mit Teilchendurchmessern von 220 nm und kleiner hergestellt werden kann.

10 In der nachfolgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mikrogelzusammensetzung angegeben:

|                   |            |
|-------------------|------------|
| 1. Desmophen 1150 | 79,7       |
| 2. RFL 403 A      | 20         |
| 3. Tego Airex 980 | 0,3        |
| <b>Summe</b>      | <b>100</b> |

Desmophen 1150 ist ein verzweigter Polyalkohol mit Ester- und Ether-Gruppen der Fa. Bayer AG zur Herstellung von zähelastischen Beschichtungen.

Bei Tego Airex 980, ein organisch modifiziertes Polysiloxan, handelt es sich um einen Entlüfter der Fa. Tego Chemie Service GmbH.

RFL 403A ist ein vernetztes, oberflächenmodifiziertes Kautschukgel auf Basis SBR der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.

RFL 403 A besteht aus 70 Gew.-% Butadien, 22 Gew.-% Styrol, 5 Gew.-% Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) und 3 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

**Herstellungsbeispiel 1 zu RFL 403A**

Mikrogel auf Basis von hydroxylmodifiziertem SBR, hergestellt durch direkte Emulsionspolymerisation unter Verwendung des vernetzenden Comonomers Ethylenglykoldimethacrylat.

Es werden 350 g des Na-Salzes einer langkettigen Alkylsulfonsäure (368,4 g Mersolat K30/95 der Bayer AG) und 27 g des Na-Salzes methylenverbrückter Naphthalinsulfonsäure (Baykanol PQ der Bayer AG) in 2,03 kg Wasser gelöst und

in einem 5 l-Autoklaven vorgelegt. Der Autoklav wird dreimal evakuiert und mit Stickstoff beaufschlagt. Danach werden 872 g Butadien, 274 g Styrol, 69 g Ethylenglykoldimethacrylat (90%ig), 38,5 g Hydroxyethylmethacrylat (96%) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Röhren auf 30°C aufgeheizt.

- 5 Anschließend wird eine wäßrige Lösung bestehend aus 25 g Wasser, 180 mg Ethyldiamintetraessigsäure (Merck-Schuchardt), 150 mg Eisen(II)-sulfat\*7H<sub>2</sub>O, 400 mg Rongalit C (Merck-Schuchardt) sowie 500 mg Trinatriumphosphat\*12H<sub>2</sub>O zudosiert. Die Reaktion wird durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von 350 mg p-Menthanhydroperoxid (Trigonox NT 50 der Akzo-Degussa) und 25 g Mersolat K
- 10 30/95, gelöst in 25 g Wasser gestartet. Nach 2,5 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktionstemperatur auf 40 °C erhöht. Nach 5 Stunden Reaktionszeit aktiviert man mit einer wäßrigen Lösung bestehend aus 25 g Wasser, in dem 25 g Mersolat K30/95 und 350 mg p-Menthanhydroperoxid (Trigonox NT 50) gelöst sind, nach. Bei Erreichen eines Polymerisationsumsatzes von 95-99 % wird die
- 15 Polymerisation durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von 2,5 g Diethylhydroxylamin, gelöst in 50 g Wasser, abgestoppt. Danach werden nicht umgesetzte Monomeren durch Strippen mit Wasserdampf aus dem Latex entfernt. Der Latex wird filtriert und wie im Beispiel 2 der US 6399706 mit Stabilisator versetzt, koaguliert und getrocknet.
- 20 RFL 403B besteht aus 80 Gew.-% Styrol, 12 Gew.-% Butadien, 5 Gew.-% Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) und 3 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat (HEMA). RFL 403 B wird in Analogie zu RFL 403 A hergestellt, wobei bei der Polymerisation 996 g Styrol, 149 g Butadien, 62 g Ethylenglykoldimethacrylat und 37 g Hydroxyethylmethacrylat eingesetzt werden.
- 25 RFL 403A und RFL 403B wurden aus dem Latex durch Sprühtrocknung gewonnen.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde Desmophen 1150 vorgelegt und RFL 403A und Tego Airex 980 unter Röhren mittels Dissolver zugeben. Die Mischung wurde einen Tag lang stehen gelassen

- 30 und dann mit dem Homogenisator weiterverarbeitet.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in den Homogenisator gegeben und bei 900 bis 1000 bar im Batchbetrieb 19 mal durch den Homogenisator gegeben. Beim ersten Durchgang erwärmt sich die Zusammensetzung auf ca. 40°C, beim zweiten Durchgang auf ca. 70°C. Es wurde

darauf geachtet, dass die Temperatur der Zusammensetzung 120°C nicht überschreitet, was durch Abkühlen im Kühlschrank realisiert wurde.

Der mittlere Teilchendurchmesser der Mikrogelpartikel wurde durch ein LS 230 Beckman-Coulter-Gerät mittels Laserlichtstreuung gemessen. Der d50-Wert der Mikrogelpartikel beträgt vor der Homogenisierung 112 µm und nach der Homogenisierung 220 nm.

Der (theoretische) Primärpartikeldurchmesser von 70 nm wird bei 10 % der Teilchen in der Zusammensetzung erreicht. Dabei ist zu beachten, dass die statische Laserlichtstreuung im Gegensatz zur Ultrazentrifuge keine absoluten Werte liefert. Die Werte sind bei dieser Zusammensetzung tendenziell zu hoch.

Das LS 230 Beckman-Coulter-Gerät verwendet als Meßmethode ein statisches Verfahren, die Laserdiffraktometrie (LD). Der Messbereich kann durch Zuschalten der PIDS-Technologie (PIDS: polarization intensity differential scattering) von 2000 µm bis hinab zu 40 nm erweitert werden.

15

**Beispiel 2:** Hydroxylgruppenmodifiziertes SBR-Gele (RFL 403A) in Desmophen RC-PUR KE 8306

In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wird gezeigt, daß unter Verwendung von hydroxylgruppenmodifizierten Mikrogelen auf Basis von SBR erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die Partikel oder Partikelagglomerate mit Teilchendurchmessern hauptsächlich im Bereich von 50 nm bis 500 nm, bei einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 250 nm, enthalten, in einem Homogenisator durch Anwendung von 900 bis 1000 bar hergestellt werden können.

In der nachfolgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Mikrogelpaste angegeben:

|                   |      |
|-------------------|------|
| 1. RC-PUR KE 8306 | 93,3 |
| 2. Byk-LP X 6331  | 0,2  |
| 3. RFL 403A       | 6,5  |

---

|              |     |
|--------------|-----|
| <b>Summe</b> | 100 |
|--------------|-----|

---

Bei RC-PUR KE 8306 handelt es sich um eine aktivierte Polyolabmischung zur Herstellung von PUR im Kaltgießverfahren der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.

Als Vernetzungskomponente wird RC-DUR 120, ein aromatisches 5 Polyisocyanat der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH, eingesetzt.

Bei Byk-LP X 6331 handelt es sich um einen Entlüfter für PU-Systeme der Fa. Byk-Chemie GmbH.

RFL 403A ist ein vernetztes, oberflächenmodifiziertes Kautschukgel auf Basis SBR der Fa. Rhein Chemie Rheinau GmbH. RFL 403 B wurde oben 10 beschrieben.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde RC-PUR KE 8306 vorgelegt und Byk-LP X 6331 und RFL 403A oder RFL 403 B unter Röhren zugeben. Die Mischung wurde mindestens einen Tag lang stehen gelassen und dann mit dem Homogenisator weiterverarbeitet.

15 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in den Homogenisator gegeben und bei 900 bis 1000 bar im Batchbetrieb 2 mal durch den Homogenisator gegeben. Beim ersten Durchgang erwärmt sich die Mikrogelpaste auf ca. 40°C, beim zweiten Durchgang auf ca. 70°C.

20 Im Anschluß wurde die erfindungsgemäße Zusammensetzung mit RC-DUR 120 zu einem Polymer umgesetzt, das zu der Klasse der Kaltgießelastomere (PUR-E) gehört.

Die Teilchengrößen der Kautschukgelpartikel und –agglomerate sowie die Struktur der Kautschukgelagglomerate im erhaltenen PUR-E wurden mittels TEM-Aufnahmen untersucht (s. Abb. 2 und 3).

25 Durch die besonders homogene Verteilung der Mikrogele in der Polyolkomponente von RC-PUR KE 8306 werden besondere Eigenschaften wie eine verbesserte Weiterreißfestigkeit und bessere Schlagzähigkeit erzielt (siehe nachfolgende Tabelle).

|         | MG-Gehalt              | Shore D   | Weiterreißfestigkeit | Schlagzähigkeit            |
|---------|------------------------|-----------|----------------------|----------------------------|
| KE 8306 | [%]<br>0 <sup>1)</sup> | [-]<br>82 | [N/mm]<br>29         | [kJ/m <sup>2</sup> ]<br>48 |
| KE 8306 | 5 <sup>1)</sup>        | 82        | 47                   | 62                         |
| KE 8306 | 10 <sup>1)</sup>       | 81        | 51                   | 65                         |
| KE 8306 | 10 <sup>2)</sup>       | 83        | 43                   | -                          |

- 1) RFL 403 A
- 2) RFL 403 B

Die Shore D-Härte wurde in Anlehnung an DIN 53505 und die

5 Weiterreißfestigkeit in Anlehnung an DIN 53515 bei Raumtemperatur (ca. 23°C) gemessen. Die Charpy-Schlagzähigkeit wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 179 bei 22°C gemessen. Die zur Prüfung geschickten Probestäbe hatten die Maße ca. 15,3 cm x 1,5 cm x 1 cm.

10 Nachweis der Morphologie

Der Nachweis der Morphologie erfolgt mit Hilfe von Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen.

15 TEM:  
Probenpräparation für die Transmissions-elektronenmikroskopischen Untersuchungen.  
Kryo-Ultramikrotomie  
Vorgehensweise:  
20 Unter Kryobedingungen wurden mittels Diamantmesser Dünnschnitte mit einer Schnittdicke von ca. 70 nm hergestellt. Zur Verbesserung des Kontrastes wurde bei einzelnen Dünnschnitten mit OsO<sub>4</sub> kontrastiert.

Die Dünnschnitte wurden auf Kupfernetze übertragen, getrocknet und im TEM 25 zunächst großflächig begutachtet. Daraufhin wurde mit 80 kV Beschleunigungsspannung bei geeigneter Vergrößerung eine Fläche von 833,7 nm \* 828,8 nm eines charakteristischen Bildausschnittes mittels digitaler Bildsoftware zu Dokumentationszwecken gespeichert und ausgewertet.

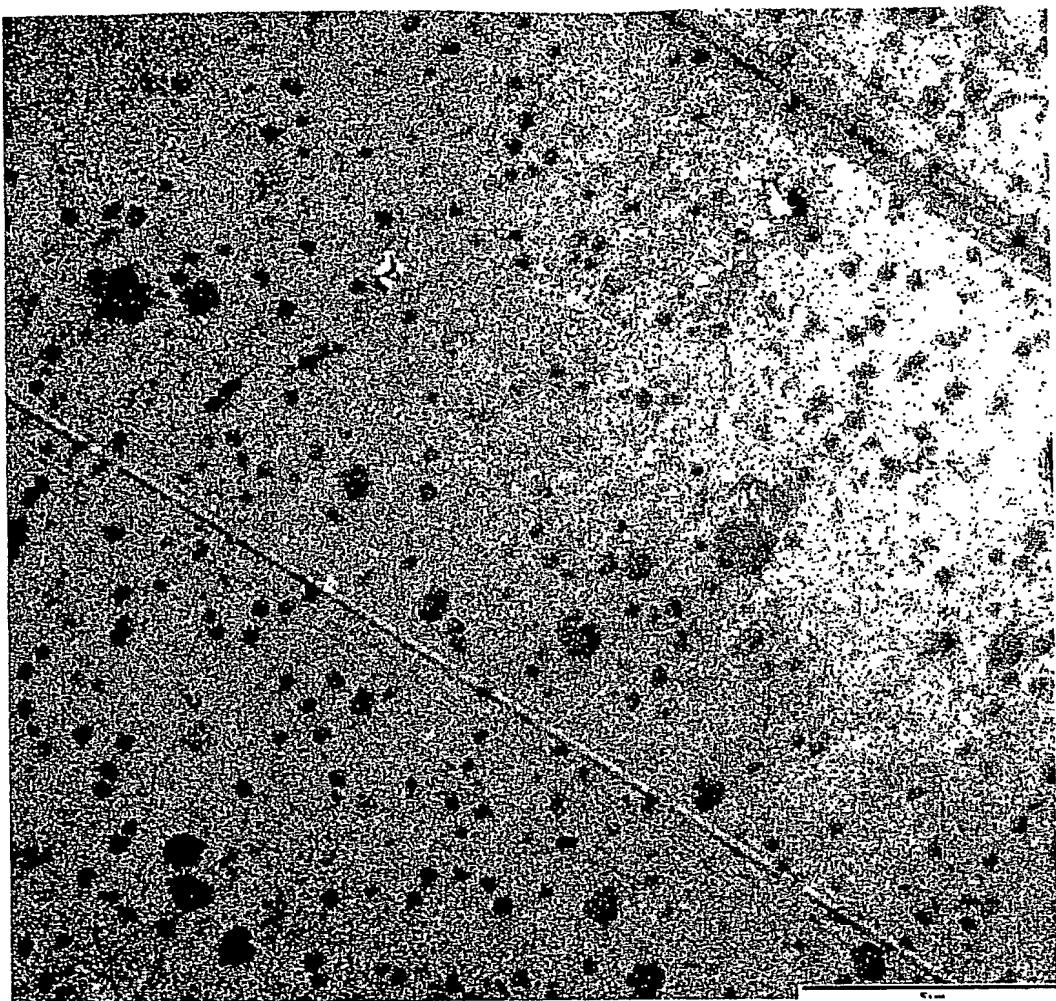


Abb. 2. TEM-Aufnahme eines PUR-Systems (E), hergestellt aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung und RC-DUR 120;  
Maßstab 5  $\mu$ m (5000 fach).

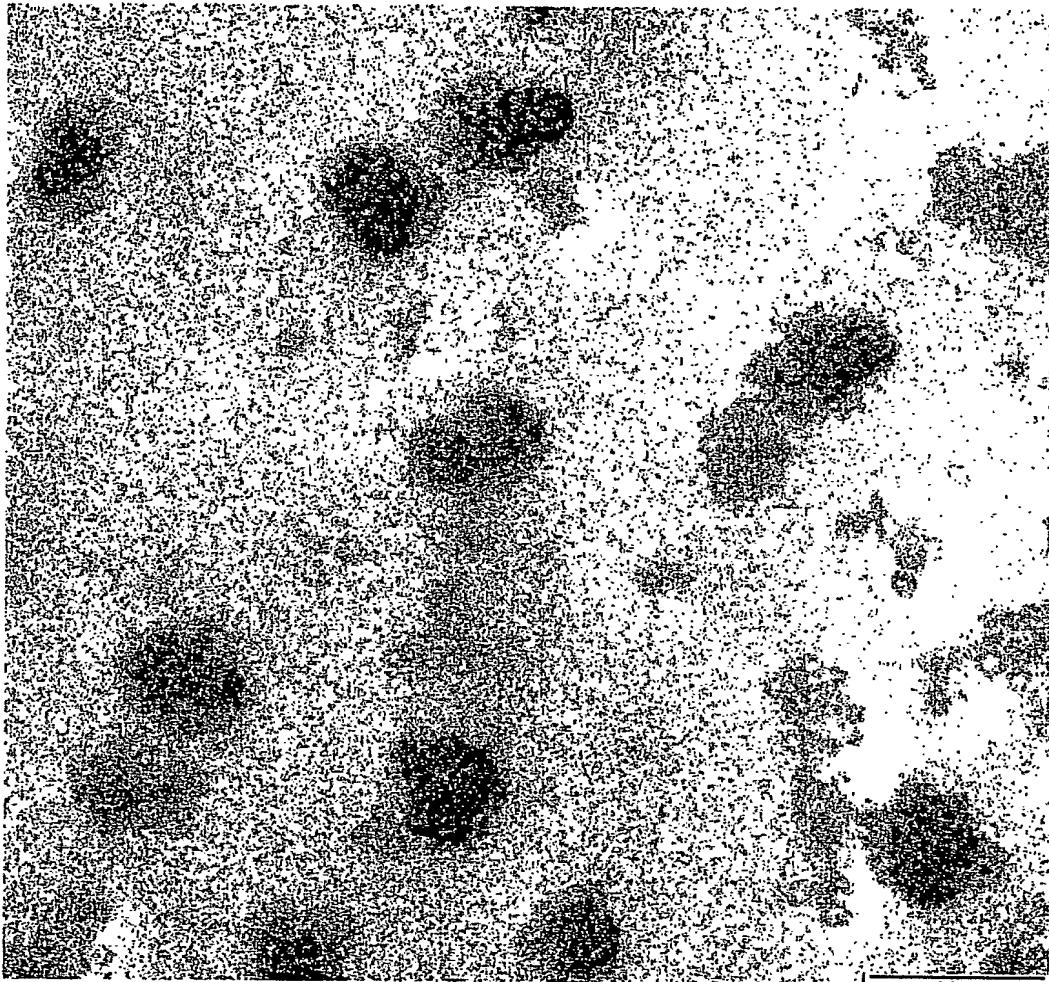


Abb. 3. TEM-Aufnahme eines PUR-Systems (E), hergestellt aus einer

5 erfindungsgemäßen Zusammensetzung und RC-DUR 120;

Maßstab 500 nm (50000 fach).

Die TEM-Aufnahmen zeigen, daß Partikel oder Partikelagglomerate mit  
10 Teilchendurchmessern hauptsächlich im Bereich von 50 nm bis 500 nm, bei einem  
mittleren Teilchendurchmesser von ca. 250 nm, vorliegen, wohingegen nach dem  
Einarbeiten der Mikrogele mittels Dissolver erfahrungsgemäß der mittlere  
Teilchendurchmesser bei ca. 120 nm (RFL 403A) liegt.

Die in diesem Beispiel direkt festgestellten Partikelgrößen stützen die im  
Beispiel 1 indirekt in der Kautschukgelpaste (D) mittels Laserdiffaktometrie (LD)  
15 bestimmten Werte.

Durch die besonders feine Verteilung der Mikrogele in der Kunststoffmatrix werden verbesserte Eigenschaften wie höhere Weiterreißfestigkeiten und höhere Schlagzähigkeiten erzielt.

5 **Beispiel 3:** Hydroxylgruppenmodifiziertes SBR-Gele (RFL 403B oder RFL 403A) in RC-Phen E 123

In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wird gezeigt, daß unter Verwendung von hydroxylgruppenmodifizierten Mikrogelen auf Basis von SBR 10 erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die mit dem Homogenisator dispergiert wurden, nach der Aushärtung verbesserte Eigenschaften festzustellen sind, die durch die Nanopartikel bedingt sind.

In der nachfolgenden Tabelle ist beispielsweise die Zusammensetzung einer an Mikrogel neunzehnprozentigen Mikrogelpaste angegeben:

|    |                     |            |
|----|---------------------|------------|
| 15 | 1. RC-Phen 123      | 75,127     |
|    | 2. Aktivatorgemisch | 0,0613     |
|    | 2. Byk-LP X 6331    | 0,283      |
|    | 3. RFL 403B         | 18,868     |
|    | T-Paste             | 5,660      |
|    | <b>Summe</b>        | <b>100</b> |

Die verwendeten Abmischungen unterscheiden sich in der zugesetzten Mikrogelmenge und –art. Das Aktivatorgemisch besteht aus hauptsächlich RC-PUR Aktivator 105E und 50 Gew.-% Mesamoll (Bayer AG).

20 Bei RC-Phen E 123 handelt es sich um eine unaktivierte Polyolabmischung zur Herstellung von PUR im Kaltgießverfahren der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH. Als Vernetzungskomponente wird RC-DUR 110, ein aromatisches Polyisocyanat der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH, eingesetzt.

25 RC-PUR Aktivator 105E ist ein PU-Additiv der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.

Bei Byk-LP X 6331 handelt es sich um einen Entlüfter für PU-Systeme der Fa. Byk-Chemie GmbH.

RFL 403A ist ein vernetztes, oberflächenmodifiziertes Kautschukgel auf Basis SBR der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.

T-Paste ist ein füllstoffhaltiges Handelsprodukt der Fa. UOP. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde RC-Phen E 123 5 vorgelegt und das Aktivatorgemisch, Byk-LP X 6331, RFL 403A und T-Paste unter Rühren mittels Dissolver zugeben. Die Mischung wurde mindestens einen Tag lang stehen gelassen und dann mit dem Homogenisator weiterverarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in den Homogenisator gegeben und bei 900 bis 1000 bar im Batchbetrieb 2 mal 10 durch den Homogenisator gegeben. Beim ersten Durchgang erwärmt sich die Mikrogelpaste auf ca. 40°C, beim zweiten Durchgang auf ca. 70°C.

Im Anschluß wurde die erfindungsgemäße Zusammensetzung mit RC-DUR 110 zu einem Polymer umgesetzt, das zu der Klasse der Kaltgießelastomere gehört.

15 Durch die Zugabe der Mikrogele in die Polyolkomponente von RC-Phen E 123 werden besondere Eigenschaften wie eine verbesserte Weiterreißfestigkeit, Verstärkung, höhere Härte und höhere Rückprallelastizität erzielt (siehe nachfolgende Tabellen und Abbildungen).

Die Shore A-Härte wurde in Anlehnung an DIN 53505, die 20 Rückprallelastizität in Anlehnung an DIN 53512, die Zugeigenschaften in Anlehnung an EN ISO 527-1 (Normstäbe S2 nach DIN 53504 präpariert) und die Weiterreißfestigkeit in Anlehnung an DIN 53515 bei Raumtemperatur (RT) (ca. 23°C) gemessen.

Tabelle. Spannung  $\sigma_x$  bei 50%, 100% und 200% Dehnung für  
System „RC-Phen 123 - RFL 403A - RC DUR 110“; RT  
(Handverarbeitung).

| Mikrogelgehalt<br>[%] | Spannung<br>$\sigma_{50}$<br>[MPa] | Spannung<br>$\sigma_{100}$<br>[MPa] | Spannung<br>$\sigma_{200}$<br>[MPa] | Bemerkungen               |
|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| 0                     | 0,7                                | 1,0                                 | 1,5                                 | Dispergiert               |
| 0                     | 0,7                                | 1,0                                 | 1,6                                 | Mit 2,2 %<br>Omyalite 90  |
| 3,1                   | 0,7                                | 1,1                                 | 1,7                                 | Dispergiert <sup>10</sup> |
| 6,1                   | 0,9                                | 1,3                                 | 2,1                                 | Dispergiert               |
| 12                    | 0,7                                | 1,2                                 | 2,0                                 | Dispergiert               |

15

Der verstärkende Effekt von RFL 403A wird an den Spannungen  $\sigma_x$  bei 200% Dehnung deutlich.

Tabelle. Härte, Rückprallelastizität und Weiterreißfestigkeit für das  
System RC-Phen 123 -RFL 403A - RC DUR 110; RT (Handverarbeitung).

20

| Mikrogel-<br>gehalt<br>[%] | Härte<br>[ShA] | Rückprallelastizität<br>bei 20°C<br>[%] | Bemerkungen              |
|----------------------------|----------------|---|--------------------------|
| 0                          | 46             | 49                                      | dispergiert              |
| 0                          | 47             | 50                                      | Mit 2,2 %<br>Omyalite 90 |
| 3,1                        | 50             | 52                                      | dispergiert              |
| 6,1                        | 52             | 50                                      | dispergiert              |
| 12                         | 49             | 51                                      | dispergiert              |

Interessant ist der Anstieg der Rückprallelastizität, obwohl das System RC-Phen E 123 schon hochelastisch ist; allerdings ist der Anstieg gering.

Tabelle. Spannung  $\sigma_x$  bei 50%, 100%, 200% und 300% Dehnung für das System „RC-Phen 123 - RFL 403 B - RC DUR110“; RT (Maschinenverarbeitung).

| Mikrogel-gehalt [%] | Spannung $\sigma_{50}$ [MPa] | Spannung $\sigma_{100}$ [MPa] | Spannung $\sigma_{200}$ [MPa] | Spannung $\sigma_{300}$ [MPa] | $\sigma_{300} / \sigma_{100}$ | Bruch-spannung $\sigma_B$ [MPa] |
|---------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 0                   | 0,7                          | 1,1                           | 1,7                           | 2,5                           | 2,3                           | 4,6                             |
| 2,5                 | 0,8                          | 1,2                           | 2,0                           | 3,1                           | 2,6                           | 6,8                             |
| 5                   | 0,9                          | 1,4                           | 2,3                           | 3,6                           | 2,6                           | 6,3                             |
| 7,5                 | 0,9                          | 1,4                           | 2,4                           | 3,8                           | 2,7                           | 7,6                             |
| 20                  | 1,5                          | 2,3                           | 4,1                           | 6,5                           | 2,8                           | 10,1                            |
| 25                  | 2,2                          | 3,4                           | 6                             | 9,7                           | 2,9                           | 10,3                            |

Der verstärkende Effekt von RFL 403B ist sehr stark bei allen Dehnungen ausgeprägt.

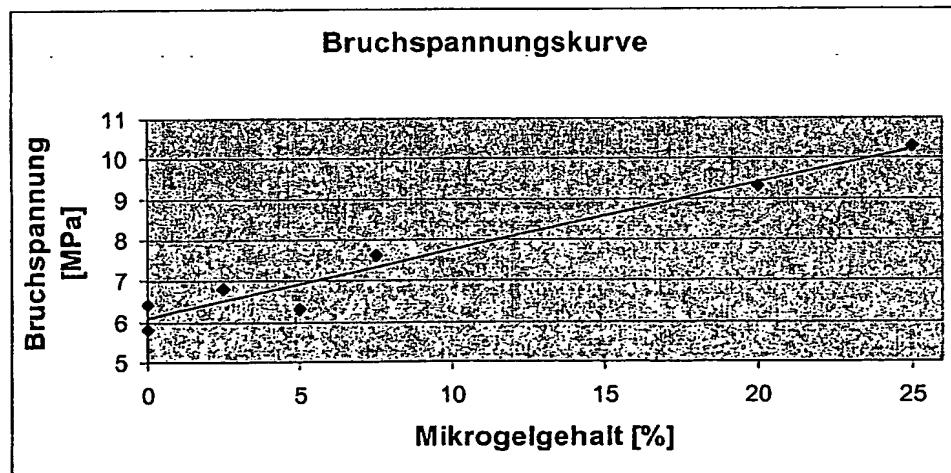


Abb. 4. Bruchspannungskurve für das System „RC-Phen 123 - RFL 403B - RC DUR 110“; RT (Maschinenverarbeitung).

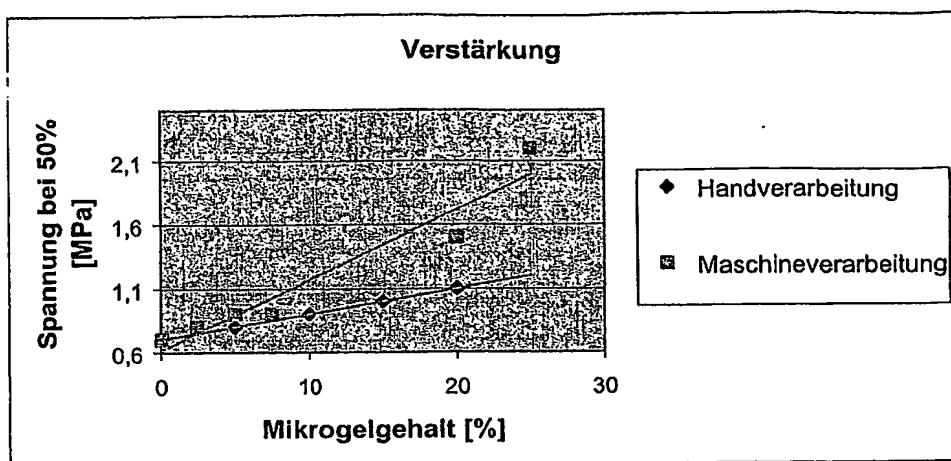


Abb. 5. Verstärkung bei 50% Dehnung für das System „RC-Phen 123 - RFL 403 B - RC DUR 110“; RT.

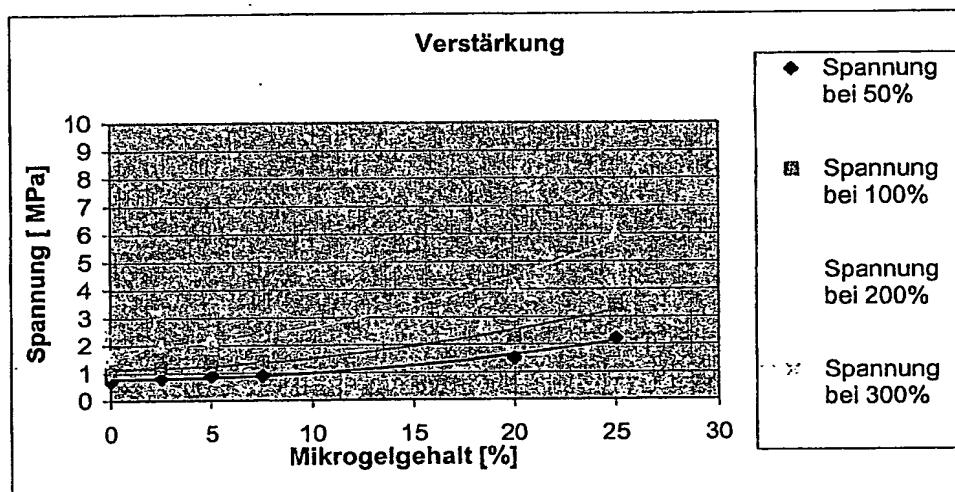


Abb. 6. Verstärkung für das System „RC - Phen 123 - RFL 403B - RC-DUR 110“; RT (Maschinenverarbeitung).

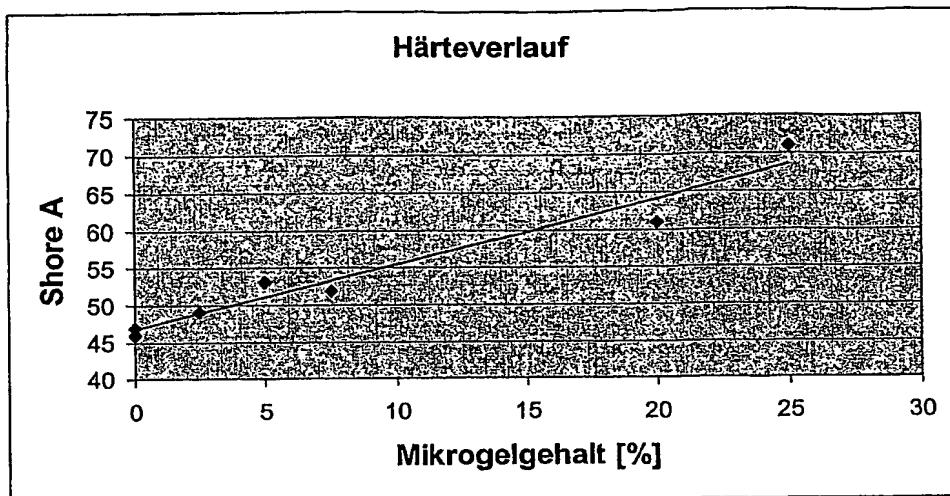


Abb. 7. Härteverlauf am System „RC-Phen 123 - RFL 403B - RC DUR 110; RT (Maschinenverarbeitung).

Abb. 7 zeigt, dass die Härte durch Zugabe von Mikrogel von 46 Shore A auf 71 Shore A ansteigt.

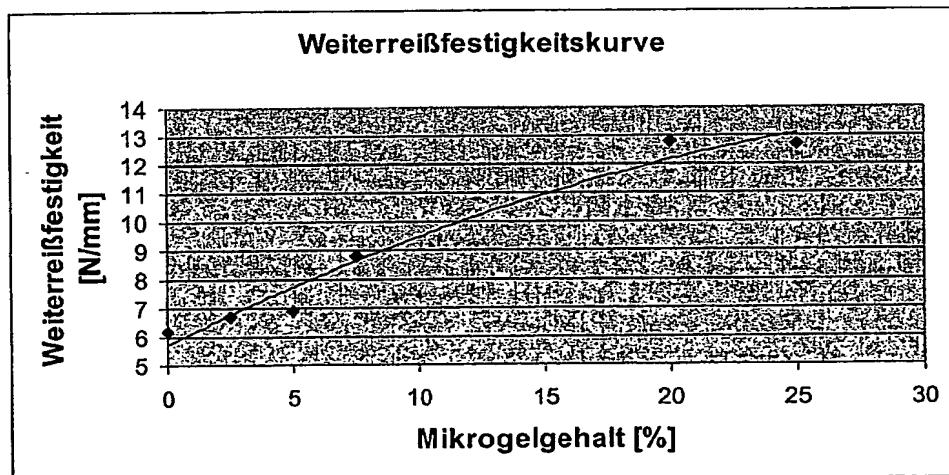


Abb. 8. Weiterreißfestigkeit vom System „RC-Phen123- RFL 403B – RC DUR110; RT (Maschinenverarbeitung).

Abb. 8 zeigt, dass die Weiterreißfestigkeit durch Zugabe von Mikrogel von  $6 \text{ Nmm}^{-1}$  auf  $13 \text{ Nmm}^{-1}$  ansteigt.

**Beispiel 4: Hydroxylgruppenmodifiziertes SBR-Gele (OBR 1212) in Desmophen 1600U**

In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wird gezeigt, daß unter

5 Verwendung von hydroxylgruppenmodifizierten Mikrogelen auf Basis von SBR erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die hauptsächlich Primärpartikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser hauptsächlich von ca. 60 nm enthalten, in einem Homogenisator durch Anwendung von 900 bis 1000 bar hergestellt werden können.

10

In der nachfolgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Mikrogelpaste angegeben:

1. Desmophen 1600U 90,000

2. OBR 1212 10,000

Summe 100,000

15 Bei Desmophen 1600U handelt es sich um ein Handelsprodukt/Polyol (Polyether) der Bayer AG.

OBR 1212 ist ein vernetztes, oberflächenmodifiziertes Kautschukgel auf Basis SBR der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH. OBR 1212 besteht aus 46,5 Gew.-% Butadien, 31 Gew.-% Styrol, 12,5 Gew.-%

20 Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) und 10 Gew.-%

Hydroxyethylmethacrylat (HEMA). OBR 1212 wurde analog RFL 403 A hergestellt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde Desmophen 1600U vorgelegt und OBR 1212 unter Rühren mittels Dissolver zugeben. Die Mischung wurde mindestens einen Tag lang stehen gelassen und

25 dann mit dem Homogenisator weiterverarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in den Homogenisator gegeben und bei 900 bis 1000 bar im Batchbetrieb 4 mal durch den Homogenisator gegeben. Beim ersten Durchgang erwärmt sich die Mikrogelpaste auf ca. 40°C, beim zweiten Durchgang auf ca. 70°C. Danach wurde

Mikrogelpaste auf Raumtemperatur abgekühlt und ein drittes und viertes Mal dispergiert.

Der Teilchendurchmesser der Latexteilchen wird mittels Ultrazentrifugation bestimmt (W. Scholtan, H. Lange, „Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von

5 Latices mit der Ultrazentrifuge“, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere (1972) Band 250, Heft, 8).

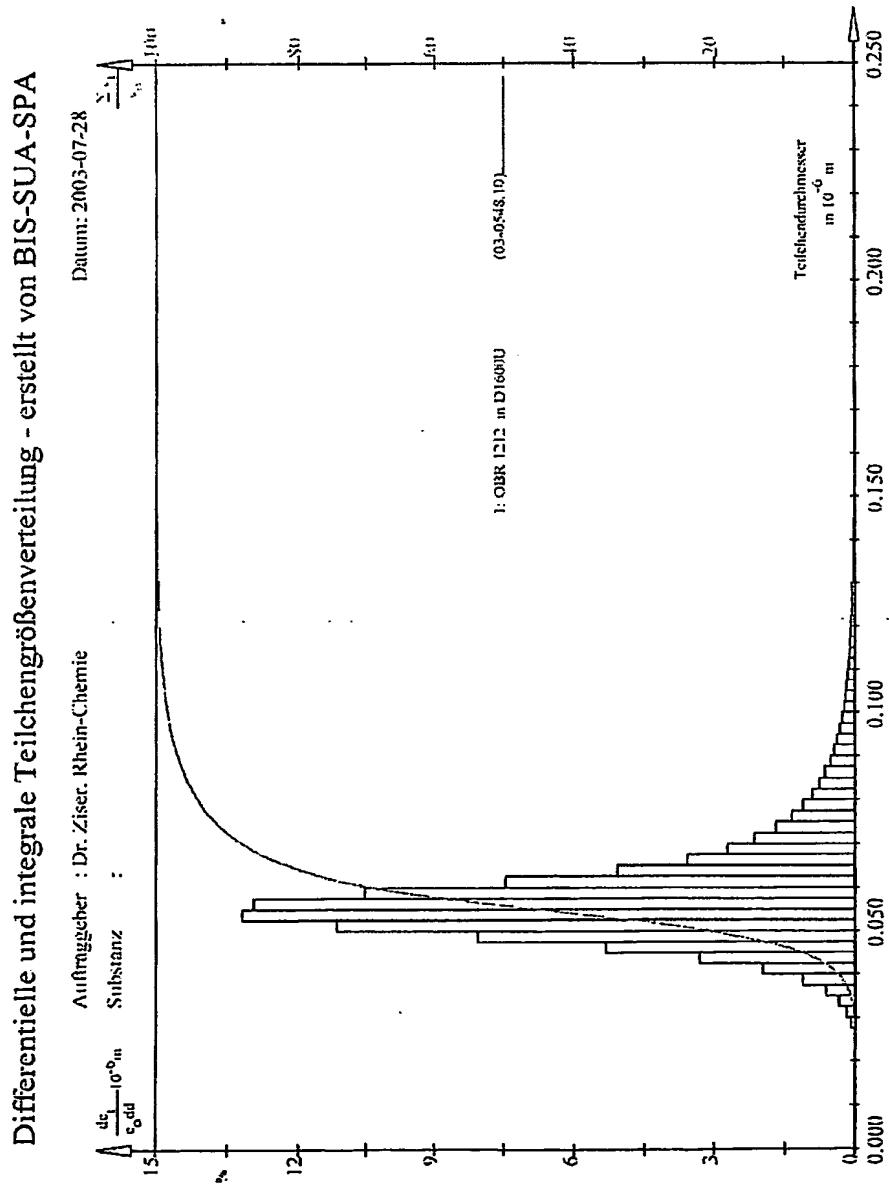
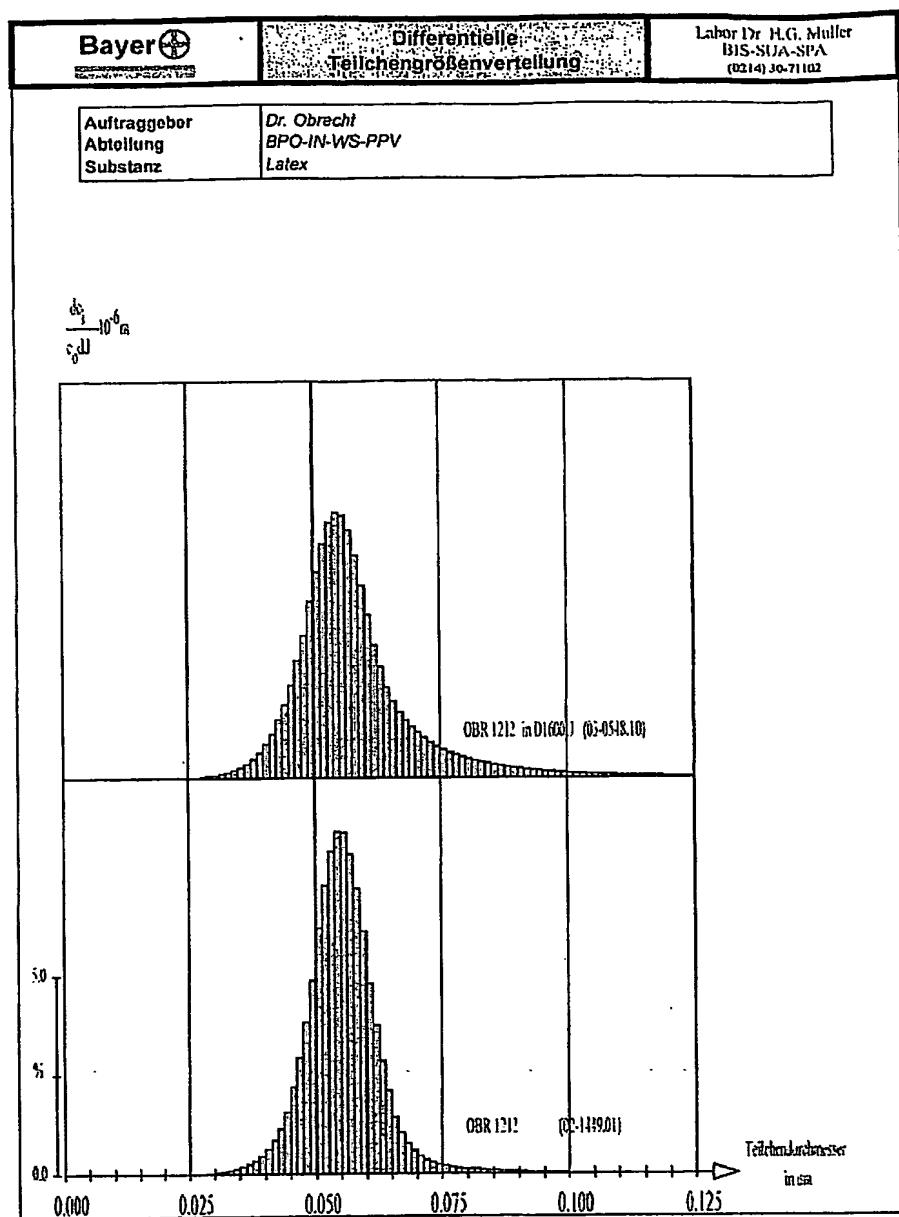


Abb. 9. Differentielle und integrale Teilchengrößeverteilung von OBR 1212 in Desmophen 1600U.

In Abb. 9 wird deutlich, dass es gelungen ist, festes OBR 1212 in Desmophen 1600U zu redispersieren. Der mittlere Teilchendurchmesser des OBR-Latex und des redispersierten OBR 1212 unterscheiden sich kaum (s. Abb. 10). In beiden Materialien liegen vor allem Primärpartikel vor.

Abb. 10. Differentielle Teilchengrößenverteilung von OBR 1212-Latex und von OBR 1212, in Desmophen 1600U redispersiert, im Vergleich.



**Beispiel 5:** Hydroxylgruppenmodifizierte SBR-Gele mit Glastemperaturen unter 20°C in RC-Phen E 123

In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wird gezeigt, daß unter 5 Verwendung von hydroxylgruppenmodifizierten Mikrogelen auf Basis von SBR in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die mit dem

Homogenisator dispergiert wurden, nach der Aushärtung verbesserte Eigenschaften festzustellen sind, die durch die Mikrogele bedingt sind.

In der nachfolgenden Tabelle ist beispielsweise die Zusammensetzung 5 einer an Mikrogel fünfzehnprozentigen Mikrogelpaste angegeben (Angaben in Gew.-%):

|                     |            |
|---------------------|------------|
| 1. RC-Phen 123      | 79,30      |
| 2. Aktivatorgemisch | 0,065      |
| 3. Mikrogel*        | 15,00      |
| 4. T-Paste          | 5,635      |
| <b>Summe</b>        | <b>100</b> |

\* Mikrogel auf Basis von SBR mit unterschiedlichen Hydroxylgehalten 10 (resultierend aus HEMA-Zusatz)

T-Paste ist ein Handelsprodukt der Fa. UOP.

Die verwendeten Abmischungen unterscheiden sich in der zugesetzten 15 Mikrogelmenge und –art. Bei RC-Phen E 123 handelt es sich um eine unaktivierte Polyolabmischung zur Herstellung von PUR im Kaltgießverfahren der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.

Als Vernetzungskomponente wird RC-DUR 110, ein aromatisches 20 Polyisocyanat der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH, eingesetzt. Das Aktivatorgemisch besteht aus hauptsächlich RC-PUR Aktivator 105E und 50 Gew.-% Mesamoll. RC-PUR Aktivator 105E ist ein PU-Additiv der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH. Die Mikrogele OBR 1211, OBR 1212 und OBR 1223 sind vernetzte, oberflächenmodifizierte Kautschukgele auf Basis SBR der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.

25 Die Mikrogele werden analog zu Beispiel 1 für RFL 403 A hergestellt (s. folgende Tabelle).

Die Dichte von RC-Phen E 123 beträgt 1,0 g/ml; die Dichte von Mikrogelen liegt üblicherweise bei ca. 0,96 g/ml, d. h. durch die

Einarbeitung von Mikrogelen, im Gegensatz zu anorganischen Füllstoffen, in Polyole ändert sich deren Dichte kaum.

5 Tabelle. Zusammensetzung der Mikrogele OBR 1211, OBR 1212  
und OBR 1223.

| Bezeichnung | Butadien | Styrol | TMPTMA | HEMA | Bemerkungen  |
|-------------|----------|--------|--------|------|--|
| OBR 1211    | 49,5     | 33     | 12,5   | 5    | -  |
| OBR 1212    | 46,5     | 31     | 12,5   | 10   | -  |
| OBR 1223    | 49,5     | 33     | 12,5   | 0    | anstelle HEMA -><br>4,5 phm<br>Ethoxyethylen-<br>glykolmethacrylat |

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde RC-Phen E 123 vorgelegt und das jeweilige OBR-Mikrogel unter

10 Rühren mittels Dissolver zugeben. Die Mischung wurde mindestens einen Tag lang stehen gelassen und dann mit dem Homogenisator weiterverarbeitet. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in den Homogenisator gegeben und bei 900 bis 1000 bar im Batchbetrieb viermal durch den Homogenisator gegeben.

15 Beim ersten Durchgang erwärmt sich die Mikrogelpaste auf ca. 40°C, beim zweiten Durchgang auf ca. 70°C. Danach wurde die Mikrogelpaste auf Raumtemperatur durch Stehenlassen abgekühlt und der Vorgang wiederholt, bis vier Durchgänge erreicht worden sind. Im Anschluß wurde das Aktivatorgemisch und T-Paste zugegeben. Die

20 Aktivatormenge wurde jeweils so gewählt, dass eine Verarbeitungszeit von ca. 3 min erreicht wurde. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wurde mit RC-DUR 110 (Anhand der analytisch am System Mikrogel + Polyol bestimmten Hydroxylzahlen wurde die Isocyanatmenge so gewählt, dass jeweils ein 6-%iger Überschuß

25 eingesetzt wurde) zu einem Polymer umgesetzt, das zu der Klasse der Kaltgießelastomere gehört.

Durch die Zugabe der Mikrogele in der Polyolkomponente von RC-Phen E 123 werden die unten beschriebenen Eigenschaften erreicht (siehe folgende Tabellen).

Die Shore A-Härte wurde in Anlehnung an DIN 53505, die

5 Rückprallelastizität in Anlehnung an DIN 53512, die Zugeigenschaften in Anlehnung an EN ISO 527-1 (Normstäbe S2 nach DIN 53504 präpariert) und die Weiterreißfestigkeit in Anlehnung an DIN 53515 bei Raumtemperatur (ca. 23°C) gemessen.

10

Tabelle. Härte, Weiterreißfestigkeit und Rückprallelastizität des Systems „RC-Phen 123 – OBR-Mikrogel - RC DUR 110; RT.

| Bezeichnung      | Mikrogelgehalt [%] | Shore A [ ] | Weiterreiß-<br>festigkeit [N/mm] | Rückprall-<br>elastizität [%] |
|------------------|--------------------|-------------|----------------------------------|-------------------------------|
| RC- Phen 123- 43 | 0% (undispersiert) | 52          | 5,1                              | 47,8                          |
| RC- Phen 123- 42 | 0% (dispersiert)   | 52          | 5,4                              | 47,2                          |
| RC- Phen 123- 30 | 5% OBR1211         | 53          | 5,1                              | 45,6                          |
| RC- Phen 123- 34 | 5% OBR1212         | 53          | 5,0                              | 46,8                          |
| RC- Phen 123- 33 | 15% OBR1223        | 52          | 5,3                              | 45,5                          |

15 Aus vorstehender Tabelle ist ersichtlich, dass die untersuchten Niedrig-T<sub>g</sub>-Mikrogele kaum Änderungen im elastomeren Polyurethan (PU) bewirken, wobei jedoch wie unten gezeigt wird, Vorteile im Viskositätsverhalten resultieren.

Tabelle. Spannung bei 50%, 100%, 200% und 300% Dehnung für die Systeme „RC-Phen 123 – OBR-Mikrogel - RC DUR 110“;  
Raumtemperatur (RT).

| Bezeichnung     | Mikrogelgehalt [%] | Spannung $\sigma_{50}$ [MPa] | Spannung $\sigma_{100}$ [MPa] | Spannung $\sigma_{200}$ [MPa] | Spannung $\sigma_{300}$ [MPa] | $\sigma_{300}/\sigma_{100}$ | Bruchspannung $\sigma_B$ [MPa] |
|-----------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| RC- Phen 123-43 | 0% (undispersiert) | 0,94                         | 1,3                           | 2,1                           | 3,1                           | 2,4                         | 4,4                            |
| RC- Phen 123-42 | 0% (dispersiert)   | 0,99                         | 1,4                           | 2,2                           | 3,3                           | 2,4                         | 4,6                            |
| RC- Phen 123-30 | 5% OBR1211         | 0,94                         | 1,4                           | 2,3                           | 3,7                           | 2,6                         | 4,7                            |
| RC- Phen 123-34 | 5% OBR1212         | 0,88                         | 1,3                           | 2,1                           | 3,5                           | 2,7                         | 3,6                            |
| RC- Phen 123-33 | 15% OBR1223        | 0,87                         | 1,3                           | 2,1                           | 3,2                           | 2,5                         | 4,2                            |

Die untersuchten Niedrig- $T_g$ -Mikrogele zeigen, dass das Verhältnis der Spannungswerte bei 300 % Dehnung und 100 % Dehnung gegenüber mikrogelfreien PU erhöht ist.

Diese Mikrogele können vorteilhaft eingesetzt werden, um die

- 5    Rheologie der Polyolkomponente zu modifizieren, wobei die Dichte des Systems nahezu unverändert bleibt.

Tabelle. Rheologieverhalten: Viskosität  $\eta$  bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten  $\nu$  für die Systeme „RC-Phen 123 – OBR-Mikrogel“; 20°C.

| Bezeichnung  | Charakteristika/<br>Mikrogelgehalt | Viskosität $\eta$<br>bei $\nu=5 \text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) | Viskosität $\eta$<br>$\nu=100 \text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) | Viskosität $\eta$<br>$\nu=1000 \text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) | Viskosität $\eta$<br>$\nu=0,1 \text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) |
|--------------|------------------------------------|---|---|--|---|
|              |                                    | [mPas]  | [mPas]  | [mPas]   | [mPas]  |
| RCPhen123-42 | 2x940bar (0%)                      | 1150  | 1170  | 1170   | Nicht bestimmt  |
| RCPhen123-30 | 2x940bar<br>OBR1211(5%)            | 2450  | 1880  | 1580   | Nicht bestimmt  |
| RCPhen123-30 | 4x990bar<br>OBR1211(5%)            | 2570  | 1900  | 1580   | Nicht bestimmt  |
| RCPhen123-34 | 2x970bar<br>OBR1212(5%)            | 1600  | 1550  | 1500   | Nicht bestimmt  |
| RCPhen123-34 | 4x940bar<br>OBR1212(5%)            | 1540  | 1480  | 1460   | Nicht bestimmt  |
| RCPhen123-33 | 2x950bar<br>OBR1223(15%)           | 26900   | 3370  | 2440   | 19600   |
| RCPhen123-33 | 4x960bar<br>OBR1223(15%)           | 15400   | 3270  | 2390   | 16000   |

Das Mikrogelfreie RC-Phen 123 zeigt newton'sches Fließverhalten; auch das an OBR 1212 fünfprozentige RC-Phen 123 besitzt in erster Näherung newton'sches Fließverhalten.

Das an OBR 1223 fünfzehnprozentige RC-Phen 123 ist stark thixotrop.

Tabelle. Viskosität  $\eta$  bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten  $\nu$  für die Systeme „RC-Phen 123 – OBR-Mikrogel 1212 bzw. OBR 1223“; 20°C.

| Bezeichnung                       | Charakteristika            | Viskosität $\eta$<br>bei $\nu=5\text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) | Viskosität $\eta$<br>$\nu=100\text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) | Viskosität $\eta$<br>$\nu=1000\text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) | Viskosität $\eta$<br>$\nu=0,1\text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) | Quotient<br>$\eta(0,1\text{ sec}^{-1})/\eta(1000\text{ sec}^{-1})$ |
|-----------------------------------|----------------------------|--|--|---|--|--|
|                                   |                            | [mPas]   | [mPas]   | [mPas]  | [mPas]   | [ ]  |
| RCPhen123-34MV                    | OBR1212 (5%)<br>Dissolver  | 20600  | 2580   | 1740  | 120000   | 69,0   |
| RCPhen123-34MV                    | OBR1212 (5%)<br>1x970bar   | 1910   | 1770   | 1660  | 3090   | 1,9  |
| RC-Phen123-35MV<br>ohne Aktivator | OBR1212 (15%)<br>Dissolver | 54700  | 4100   | 2240  | 116000   | 51,8   |
| RC-Phen123-35MV<br>ohne Aktivator | OBR1212 (15%)<br>1x950bar  | 2600   | 2310   | 2150  | 1270   | 0,6  |
| RC-Phen123-35MV<br>ohne Aktivator | OBR1212 (15%)<br>3x950bar  | 3090   | 2770   | 2630  | 2110   | 0,8  |

Tabelle (Fortsetzung)

| Bezeichnung                      | Charakteristika            | Viskosität $\eta$                      | Viskosität $\eta$                    | Viskosität $\eta$                     | Quotient   |
|----------------------------------|----------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
|                                  |                            | bei $\nu=5 \text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) | $\nu=100 \text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) | $\nu=1000 \text{ sec}^{-1}$<br>(20°C) | $\eta (0,1 \text{ sec}^{-1}) / \eta (1000 \text{ sec}^{-1})$ |
|                                  |                            | [mPas]                                 | [mPas]                               | [mPas]                                | [ ]  |
| RC-Phen123-33MV<br>mit Aktivator | OBR1223 (15%)<br>Dissolver | 602000<br>(bei 5,32s <sup>-1</sup> )   | 4510                                 | 2340                                  | 72200  |
| RC-Phen123-33MV<br>mit Aktivator | OBR1223 (15%)<br>1x960bar  | 57900                                  | 3220                                 | 2390                                  | 25100  |
| RC-Phen123-33MV<br>mit Aktivator | OBR1223 (15%)<br>3x960bar  | 12000                                  | 2730                                 | 2240                                  | 15400  |
|                                  |                            |  |                                      |                                       | 6,9  |

Aus vorstehender Tabelle ist ersichtlich, dass die Verdickung (Thixotropie oder Strukturviskosität) für die undispergierten Mischungen am ausgeprägtesten ist. OBR 1212 wird schon bei einem Gang durch den Homogenisator gut dispergiert, so dass die resultierenden

5 Viskositäten der Mischungen niedrig und untereinander sogar bei 15% OBR 1212 ähnlich sind.

OBR 1223 verdickt deutlich stärker als OBR 1212; die Mischungen sind stark thixotrop. Dies zeigt, dass das rheologische Verhalten von der Natur des Mikrogels abhängt. Dies kann dazu benutzt werden, das

10 rheologische Verhalten durch Auswahl des Mikrogels in einfacher Weise zu beeinflussen.

Im Gegensatz zu diesen Mikrogelen werden im nächsten Beispiel Mikrogele mit Glastemperaturen über Raumtemperatur in RC-Phen E

15 123 beschrieben.

**Beispiel 6:** Hydroxylgruppenmodifizierte Mikrogele mit Glastemperaturen über Raumtemperatur (20°) in RC-Phen E 123

20

In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wird gezeigt, daß an unter Verwendung von hydroxylgruppenmodifizierten Mikrogelen auf Basis von SBR, SNBR und Acrylnitril erfahrungsgemäß

Zusammensetzungen, die mit dem Homogenisator dispergiert wurden,

25 nach der Aushärtung verbesserte Eigenschaften festzustellen sind, die durch die Nanopartikel bedingt sind.

In der nachfolgenden Tabelle sind beispielsweise Zusammensetzungen verschiedener Mikrogelpasten angegeben:

30

|                             |                 |                 |                 |             |                 |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------------|
| 1. RC-Phen 123              | 89,98           | 74,955          | 89,97           | 79,85       | 74,8            |
| 2. Aktivatorgemisch         | 0,02            | 0,045           | 0,03            | 0,15        | 0,2             |
| 3. SBR-Mikrogel             | 5,00            | 20,00           |                 |             |                 |
| 4. ACN-Mikrogel             |                 |                 | 5,00            | 15,00       | 20,00           |
| 5. L-Paste                  | 5,00            | 5,00            | 5,00            | 5,00        | 5,00            |
| <b>Summe</b>                | 100             | 100             | 100             | 100         | 100             |
| <b>Vernetzer RC-DUR 110</b> | <b>ca. 28,3</b> | <b>ca. 24,1</b> | <b>ca. 28,3</b> | <b>25,6</b> | <b>ca. 23,9</b> |

Bei RC-Phen E 123 handelt es sich um eine unaktivierte Polyolabmischung zur Herstellung von PUR im Kaltgießverfahren der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH. Als Vernetzungskomponente wird RC-DUR 110, ein aromatisches Polyisocyanat der Fa. RheinChemie 5 Rheinau GmbH, eingesetzt. Das Aktivatorgemisch besteht aus 10% RC-PUR Aktivator 201N und 90 Gew.-% Mesamoll (Bayer AG). RC-PUR Aktivator 201N ist ein PU-Additiv der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH. Die Mikrogele sind vernetzte, oberflächenmodifizierte Kautschukgele auf Basis SBR, ACN oder SNBR der Fa. RheinChemie 10 Rheinau GmbH. Die Mikrogele werden hergestellt wie in Beispiel 1 für RFL 403 A beschrieben.

Tabelle: Zusammensetzung der verwendeten Hoch-T<sub>g</sub>-Mikrogele.

| Bezeichnung                 | Acrylnitril | Butadien | Styrol | TMPTMA <sup>1)</sup> | HEMA <sup>2)</sup> | Bemerkungen                        |
|-----------------------------|-------------|----------|--------|----------------------|--------------------|------------------------------------|
| OBR 1318A                   | -           | 11,3     | 75,7   | 3                    | 10                 |                                    |
| OBR 1318B                   | 10          | 10,1     | 66,9   | 3                    | 10                 |                                    |
| OBR 1319B                   | -           | 12,0     | 80,0   | 3                    | 5                  |                                    |
|                             |             |          |        |                      |                    |                                    |
| Micromorph 1P               | -           | 12       | 80     | -                    | 3                  | 5 EGDMA <sup>3)</sup>              |
| Micromorph 1P <sup>5)</sup> | -           | 12       | 80     | -                    | 3                  | Mit 5 Gew.-% Levasil 300/30 (s/s)  |
| Micromorph 1P <sup>5)</sup> | -           | 12       | 80     | -                    | 3                  | Mit 10 Gew.-% Levasil 300/30 (s/s) |
| Micromorph 1P <sup>5)</sup> | -           | 12       | 80     | -                    | 3                  | Mit 25 Gew.-% Levasil 300/30 (s/s) |
| OBR 1163                    | -           | 46,2     | 30,8   | -                    | 3                  | 20 DVB <sup>4)</sup>               |
|                             |             |          |        |                      |                    |                                    |
| OBR 1287                    | 84          | -        | -      | 6                    | 10                 |                                    |
| OBR 1288                    | 88,5        | -        | -      | 1,5                  | 10                 |                                    |
| OBR 1295                    | 94          | -        | -      | 6                    | -                  |                                    |

1) Trimethylolpropantrimethacrylat

2) 2-Hydroxyethylmethacrylat

5 3) Ethylenglycoldimethacrylat

4) Divinylbenzol

5) Herstellung durch Mischen von Micromorph 1L (Latex) und Levasil 300/30 und anschließende Sprühtrocknung.

10 Um den Latex zu stabilisieren, wurde 1% Acticide MBS zugesetzt.

L-Paste ist ein Handelsprodukt der Fa. UOP. Levasil 300/30 ist ein Handelsprodukt von H.C. Starck.

Acticide MBS ist ein Handelsprodukt der Thor GmbH.

15

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde RC-Phen E 123 vorgelegt und, das jeweilige OBR-Mikrogel unter Röhren mittels Dissolver zugeben. Die Mischung wurde

mindestens einen Tag lang stehen gelassen und dann mit dem Homogenisator weiterverarbeitet. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in den Homogenisator gegeben und bei 900 bis 1000 bar im Batchbetrieb sechsmal durch den

5 Homogenisator gegeben. Beim ersten Durchgang erwärmt sich die Mikrogelpaste auf ca. 40°C, beim zweiten Durchgang auf ca. 70°C. Danach wurde die Mikrogelpaste auf Raumtemperatur durch Stehenlassen abgekühlt und der Vorgang wiederholt, bis sechs Durchgänge erreicht worden sind. Im Anschluß wurde Aktivatorgemisch

10 und L-Paste zugegeben. Die Aktivatormenge wurde jeweils so gewählt, dass eine Verarbeitungszeit von ca. 3 min erreicht wurde. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wurde mit RC-DUR 110 (Anhand der analytisch am System Mikrogel + Polyol bestimmten Hydroxylzahlen wurde die Isocyanatmenge so gewählt, dass jeweils ein

15 6-%iger Überschuß eingesetzt wurde) zu einem Polymer umgesetzt, das zu der Klasse der Kaltgießelastomere gehört.

Durch die Zugabe der Mikrogele in die Polyolkomponente von RC-Phen E 123 werden die unten beschriebenen Eigenschaften (siehe nachfolgende Tabelle) erhalten.

20 Die Shore A-Härte wurde in Anlehnung an DIN 53505, die Rückprallelastizität in Anlehnung an DIN 53512, die Zugeigenschaften in Anlehnung an EN ISO 527-1 (Normstäbe S2 nach DIN 53504 präpariert), der Druckverformungsrest in Anlehnung an DIN 53517 und die Weiterreißfestigkeit in Anlehnung an DIN 53515 bei

25 Raumtemperatur (ca. 23°C) gemessen.

Tabelle. Härte nach Shore A, Rückparallelastizität, Bruchdehnung  $\delta_{\max}$ , maximale Spannung  $\sigma_{\max}$ , Weiterreißfestigkeit und  $\sigma_{300}/\sigma_{100}$  für die Systeme „RC-Phen 123 - Mikrogel - RC DUR 110“, geordnet nach Mikrogel und Mikrogeltyp, 23°C.

| Mikrogel               | Mikrogel-<br>menge<br>% | Herstellung | Shore-<br>Härte A | Rückprall-<br>elastizität<br>[%] | Dehnung<br>$\delta_{\max}$<br>(200mm/min;<br>23°C) | Spannung<br>$\sigma_{\max}$<br>(200mm/min;<br>23°C) | Weiterreißfestigkeit<br>(Prüfgeschwindigkeit<br>500mm/min;<br>23°C) | Quotient der<br>Spannungswerte<br>$\sigma_{300}/\sigma_{100}$<br>[1] |
|------------------------|-------------------------|-------------|-------------------|----------------------------------|--|---|---|--|
| -                      | 0                       | 6 x 950 bar | 55                | 54,4                             | 424  | 3,5   | 5,5   | 2,2  |
| -                      | 0                       | Dissolver   | 54                | 52,3                             | 442  | 4,8   | 5,6   | 2,2  |
| M.1P                   | 5                       | 6 x 950 bar | 61                | 52,8                             | 437  | 6,0   | 7,2   | 2,3  |
| M. 1P<br>(20%)         | 20                      | 6 x 950 bar | 72                | 44,6                             | 298  | 6,3   | 9,8   | 2,2  |
| M. 1P /<br>5% Levasil  | 5                       | 6 x 950 bar | 58                | 52,5                             | 386  | 5,1   | 6,7   | 2,4  |
| M. 1P /<br>5% Levasil  | 20                      | 6 x 950 bar | 72                | 42,9                             | 301  | 8,5   | 8,7   | 2,6  |
| M. 1P /<br>10% Levasil | 5                       | 6 x 950 bar | 61                | 50                               | 251  | 4,1   | 5,0   | -  |
| M. 1P /<br>10% Levasil | 20                      | 6 x 950 bar | 65                | 36,6                             | 281  | 6,3   | 7,0   | 2,7  |

Tabelle (Fortsetzung)

| Mikrogel               | Mikrogel-<br>menge<br>% | Herstellung | Shore-<br>Härte A | Rückprall-<br>elastizität | Dehnung<br>$\delta_{max}$ | Spannung<br>$\sigma_{max}$ | Weiterreißfestigkeit<br>(Prüfgeschwindigkeit<br>500mm/min; 23°C) | Quotient der<br>Spannungswerte<br>$\sigma_{300}/\sigma_{100}$ |
|------------------------|-------------------------|-------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|--|---|
| M. 1P /<br>30% Levasil | 5                       | 6 x 950 bar | 60                | 47,8                      | 176                       | 2,3                        | 5,0  | -   |
| M. 1P /<br>30% Levasil | 20                      | 6 x 950 bar | 63                | 37,2                      | 273                       | 4,7                        | 6,1  | 2,5   |
| OBR 1163               | 5                       | 6 x 950 bar | 61                | 52,1                      | 403                       | 5,5                        | 7,4  | 2,3   |
| OBR 1163               | 20                      | 6 x 950 bar | 70                | 41,1                      | 350                       | 8,6                        | 9,7  | 2,8   |
| OBR 1318A              | 5                       | 6 x 950 bar | 58                | 52,6                      | 381                       | 5,5                        | 5,4  | 2,5   |
| OBR 1318A              | 20                      | 6 x 950 bar | 67                | 43,7                      | 268                       | 7,9                        | 5,7  | 3,7   |
| OBR 1318B              | 5                       | 6 x 950 bar | 58                | 54                        | 381                       | 5,2                        | 5,5  | 2,5   |
| OBR 1318B              | 20                      | 6 x 950 bar | 68                | 45,9                      | 273                       | 6,7                        | 7,0  | 4,5   |
| OBR 1319B              | 5                       | 6 x 950 bar | 61                | 52,7                      | 300                       | 3,9                        | 6,8  | 2,3   |
| ACN-Gele               |                         |             |                   |                           |                           |                            |  |   |
| OBR 1287               | 5                       | 6 x 950 bar | 62                | 52,4                      | 536                       | 9,7                        | 7,0  | 2,4   |
| OBR 1287               | 15                      | 6 x 950 bar | 67                | 45,2                      | 346                       | 8,4                        | 8,3  | 2,9   |
| OBR 1288               | 5                       | 6 x 950 bar | 61                | 52,2                      | 415                       | 6,0                        | 7,0  | 2,4   |
| OBR 1288               | 20                      | 6 x 950 bar | 69                | 45,5                      | 373                       | 13,3                       | 8,2  | 3,3   |
| OBR 1295               | 5                       | 6 x 950 bar | 61                | 51,3                      | 479                       | 6,6                        | 7,4  | 2,2   |
| OBR 1295               | 15                      | 6 x 950 bar | 58                | 45,6                      | 643                       | 7,9                        | 8,8  | 1,9   |

Die vorstehende Tabelle zeigt, dass durch Art und Menge der verwendeten Mikrogele die Weiterreißfestigkeit, die Verstärkungswirkung, die Shore A-Härte und die Rückprallelastizität der erhaltenen Mikrogel-enthaltenden Polymerzusammensetzungen beeinflusst werden.

5

Tabelle: Druckverformungsrest (DVR), Dauer 24 h / Temperatur 100°C für einige Systeme „RC-Phen 123 - Mikrogel - RC DUR 110“; Meßtemperatur: 23°C.

| Probe                    | Ursprüngliche Höhe [mm] | Höhe nach Entspannung [mm] | DVR [%] | Mittelwert DVR [%] |
|--------------------------|-------------------------|----------------------------|---------|--------------------|
| 0%, homogenisiert        | 6,1                     | 5,61                       | 32,0    | 32,4               |
|                          | 6,16                    | 5,64                       | 32,7    |                    |
| OBR 1318A (20%)          | 6,09                    | 5,80                       | 19,1    | 19,4               |
|                          | 6,15                    | 5,84                       | 19,6    |                    |
| M. 1P / 5% Levasil (20%) | 6,09                    | 5,79                       | 19,7    | 19,3               |
|                          | 6,11                    | 5,82                       | 18,8    |                    |

10 In der vorstehenden Tabelle wird gezeigt, dass hydroxylmodifizierte Mikrogele positive Druckverformungsreste der erhaltenen Mikrogel-enthaltenden Polymerzusammensetzungen liefern können.

Literaturverzeichnis:

- 0) G. W. Becker, D. Braun,  
Kunststoff-Handbuch Bd. 10, „Duroplaste“, Carl Hanser Verlag,  
München, Wien, 1988, S. 1ff
- 1) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 205ff
- 2) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 197ff
- 3) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 269ff
- 4) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 272ff
- 5) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 473ff
- 6) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 416ff
- 7) William D. Pandolfe, Peder Baekgaard, Marketing Bulletin der Fa. APV  
Homogeniser Group – „High-pressure homogenisers processes, product and  
applications“

**MIKROGELE IN VERNETZBAREN, ORGANISCHEN MEDIEN****PATENTANSPRÜCHE**

5 1. Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein vernetzbares, organisches Medium (A), welches bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 30000 mPas aufweist, und mindestens ein Mikrogel (B), das nicht durch energiereiche Strahlen vernetzt ist.

10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das vernetzbare, organische Medium (A) bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 10000 mPas aufweist.

15 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das vernetzbare, organische Medium (A) bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 1000 mPas aufweist.

20 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikel des Mikrogels (B) eine annähernd kugelförmige Geometrie aufweisen.

25 5. Zusammensetzung nach Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Abweichung der Durchmesser eines einzelnen Primärpartikels des Mikrogels (B), definiert als

25 [ (d<sub>1</sub> – d<sub>2</sub>) / d<sub>2</sub> ] x 100,

30 worin d<sub>1</sub> und d<sub>2</sub> zwei beliebige Durchmesser des Primärpartikels sind und d<sub>1</sub> > d<sub>2</sub> ist, weniger als 250 % beträgt.

30 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikel des Mikrogels (B) eine durchschnittliche Teilchengröße von 5 bis 500 nm aufweisen.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikel des Mikrogels (B) eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 99 nm aufweisen.  
5
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) in Toluol bei 23°C unlösliche Anteile von mindestens etwa 70 Gew.-% aufweisen.
- 10 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) in Toluol bei 23°C einen Quellungsindex von weniger als etwa 80 aufweisen.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch  
15 gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) Glastemperaturen von –100°C bis +120°C aufweisen.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch  
20 gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) eine Breite des Glasübergangsbereichs von größer als etwa 5 °C aufweisen.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch  
25 gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) durch Emulsionspolymerisation erhältlich sind.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch  
gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) auf Kautschuk basiert.
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch  
30 gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) auf Homopolymeren oder statistischen Copolymeren basiert.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) durch funktionelle, gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktive Gruppen modifiziert ist.
- 5 16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, worin das vernetzbare, organische Medium (A) über Heteroatome-enthaltende funktionelle Gruppen oder C=C-Gruppen vernetzbar ist.
- 10 17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, die 1 bis 60 Gew.-% des Mikrogels (B), bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung enthält.
- 15 18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 99 Gew.-% des vernetzbaren, organischen Mediums (A) bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung enthält.
19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Füllstoffe und Additive enthält.
- 20 20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Mischen des vernetzbaren Mediums (A) und des Mikrogels (B) mittels eines Homogenisators, einer Perlmühle, einer Dreiwalze, einer Ein- oder Mehrwellen-Extruderschnecke, eines Kneters und/oder eines Dissolvers hergestellt worden ist.
- 25 21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie mittels eines Homogenisators, einer Perlmühle oder einer Dreiwalze hergestellt worden ist.
- 30 22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Viskosität von 25 mPas bis zu 20000000 mPas bei einer Drehzahl von  $5\text{ s}^{-1}$ , bestimmt mit einem Kegel-Platte-Meßsystem nach DIN 53018, bei 20°C aufweist.

23. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Mikrogel (B) einen Quellungsindex in Toluol bei 23 °C von weniger als etwa 80 besitzt.
- 5 24. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Mikrogel mit Hydroxylgruppen modifiziert ist.
- 10 25. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzbare Medium zumindest ein Polyol, bevorzugt ein Diol, oder eine Mischung davon ist.
26. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25 zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymeren.
- 15 27. Verwendung nach Anspruch 26 zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden thermoplastischen Elastomeren.
28. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25 zur Herstellung von Formartikeln oder Beschichtungen.
- 20 29. Verfahren zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymeren durch Polymerisieren der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25.
30. Zusammensetzungen erhältlich nach Anspruch 29.
- 25 31. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 30 als Formkörper oder Beschichtung.
- 30 32. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern oder Beschichtungen durch Formen oder Beschichten unter Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 25.
33. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (A) und (B)

gemeinsam der Behandlung mittels eines Homogenisators, einer Perlmühle, einer Dreimalze, einer Ein- oder Mehrwellen-Extruderschnecke, eines Kneters und/ oder eines Dissolvers unterworfen werden.

- 5 34. Verfahren zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymerzusammensetzungen, welches das Mischen mindestens eines vernetzbaren, organischen Mediums (A), welches bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 30000 mPas aufweist, und mindestens eines Mikrogels (B), das nicht durch energiereiche Strahlen vernetzt ist, die 10 anschließende Zugabe eines Vernetzungsmittels (C) für das vernetzbare Medium (A) und das anschließende Vernetzen der Zusammensetzung umfasst.
- 15 35. Verfahren nach Anspruch 34, worin das vernetzbare, organische Medium (A) zumindest ein Polyol, bevorzugt ein Diol, oder eine Mischung davon und das Vernetzungsmittel (C) zumindest ein Polyisocyanat, bevorzugt ein Diisocyanat, oder eine Mischung davon ist.
- 20 36. Verfahren nach Anspruch 34 oder 35, worin die Komponenten (A) und (B) mittels eines Homogenisators, einer Perlmühle, einer Dreimalze, einer Ein- oder Mehrwellen-Extruderschnecke, eines Kneters und/ oder eines Dissolvers gemischt werden.
37. Polymer-Zusammensetzung erhältlich nach einem der Ansprüche 34 bis 36.
- 25 38. Anordnung, umfassend in räumlich voneinander getrennter Form: die Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25 sowie eine Zusammensetzung, die ein Vernetzungsmittel (C) für das vernetzbare, organische Medium (A) enthält.
- 30 39. Verwendung von Mikrogelen als rheologisches Additiv, insbesondere als Verdicker oder Thixotropiermittel, in vernetzbaren organischen Medien, welche bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 30000 mPas aufweisen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/052294A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A        | EP 1 279 702 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL ; CHINA RETROLEUM & CHEMICAL COR (CN))<br>29 January 2003 (2003-01-29)<br>claim 1 | 1                     |
| A        | US 5 229 434 A (FUKUCHI YOSHIHISA)<br>20 July 1993 (1993-07-20)<br>claim 1   | 1                     |
| A        | US 6 423 760 B1 (LI JIUQIANG ET AL)<br>23 July 2002 (2002-07-23)<br>claim 1  | 1                     |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2004

Date of mailing of the international search report

16/12/2004

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Hillebrand, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/052294

| Patent document cited in search report |    | Publication date |  | Patent family member(s)  | Publication date   |
|--|----|------------------|--|--|--|
| EP 1279702                             | A  | 29-01-2003       | CN<br>AU<br>EP<br>JP<br>WO<br>CN<br>US | 1330095 A<br>9538201 A<br>1279702 A1<br>2004510880 T<br>0233003 A1<br>1383445 T<br>2003045638 A1 | 09-01-2002<br>29-04-2002<br>29-01-2003<br>08-04-2004<br>25-04-2002<br>04-12-2002<br>06-03-2003 |
| US 5229434                             | A  | 20-07-1993       | DE<br>JP<br>JP<br>JP<br>US             | 3942184 A1<br>1896292 C<br>2263805 A<br>6025210 B<br>5120796 A                                   | 21-06-1990<br>23-01-1995<br>26-10-1990<br>06-04-1994<br>09-06-1992                             |
| US 6423760                             | B1 | 23-07-2002       | AU<br>BR<br>CA<br>WO<br>CN<br>EP<br>JP | 7503100 A<br>0016302 A<br>2393311 A1<br>0140356 A1<br>1402752 T<br>1262510 A1<br>2003515644 T    | 12-06-2001<br>05-11-2002<br>07-06-2001<br>07-06-2001<br>12-03-2003<br>04-12-2002<br>07-05-2003 |

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J3/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie <sup>o</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                              | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| A                      | EP 1 279 702 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL ; CHINA RETROLEUM & CHEMICAL COR (CN))<br>29. Januar 2003 (2003-01-29)<br>Anspruch 1 | 1                  |
| A                      | US 5 229 434 A (FUKUCHI YOSHIHISA)<br>20. Juli 1993 (1993-07-20)<br>Anspruch 1  | 1                  |
| A                      | US 6 423 760 B1 (LI JIUQIANG ET AL)<br>23. Juli 2002 (2002-07-23)<br>Anspruch 1   | 1                  |
|                        | .....   |                    |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

7. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung |  | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  |  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|----|-------------------------------|--|--|--|--|
| EP 1279702   | A  | 29-01-2003                    | CN<br>AU<br>EP<br>JP<br>WO<br>CN<br>US | 1330095 A<br>9538201 A<br>1279702 A1<br>2004510880 T<br>0233003 A1<br>1383445 T<br>2003045638 A1 |  | 09-01-2002<br>29-04-2002<br>29-01-2003<br>08-04-2004<br>25-04-2002<br>04-12-2002<br>06-03-2003 |
| US 5229434   | A  | 20-07-1993                    | DE<br>JP<br>JP<br>JP<br>US             | 3942184 A1<br>1896292 C<br>2263805 A<br>6025210 B<br>5120796 A                                   |  | 21-06-1990<br>23-01-1995<br>26-10-1990<br>06-04-1994<br>09-06-1992                             |
| US 6423760   | B1 | 23-07-2002                    | AU<br>BR<br>CA<br>WO<br>CN<br>EP<br>JP | 7503100 A<br>0016302 A<br>2393311 A1<br>0140356 A1<br>1402752 T<br>1262510 A1<br>2003515644 T    |  | 12-06-2001<br>05-11-2002<br>07-06-2001<br>07-06-2001<br>12-03-2003<br>04-12-2002<br>07-05-2003 |